

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



David Kaliba

**SROVNÁNÍ KONCENTRACÍ TOXICKÝCH PRVKŮ
(Pb, Cr, Sb) V HORIZONTÁLNÍ A VERTIKÁLNÍ
DEPOZICI PŘÍHRANIČNÍCH HOR ČESKÉ REPUBLIKY**

COMPARISON OF CONCENTRATIONS OF TOXIC ELEMENTS
(Pb, Cr, Sb) IN HORIZONTAL AND VERTICAL DEPOSITION
IN THE BORDER MOUNTAINS, CZECH REPUBLIC

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Novák, CSc.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru
MSM0021620857 a CZ 0136.

Prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci vypracoval samostatně pod vedením
RNDr. Martina Nováka, CSc. a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje
a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo
stejného akademického titulu.

V Praze dne 24. května 2012

.....

David Kaliba

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli RNDr. Martinu Novákovi, CSc. za cenné rady při vybírání vhodného tématu bakalářské práce, hledání odborné literatury, stylizaci textu a poskytnutí hodnot použitých v této práci. Dále bych zde poděkoval všem pracovníkům České geologické služby za pomoc při řešení této práce, pracovníkům katedry Analytické chemie Univerzity Karlovy za odborné rady a RNDr. Vladimíru Prouzovi, CSc. za pomoc při stylizaci textu.

Velké díky patří mé rodině, přítelkyni a kamarádům, kteří mi pomohli se stylizací práce, tvorbou map a stáli při mně v době, kdy jsem je nejvíce potřeboval.

V Praze dne 24. května 2012

.....

David Kaliba

Klíčová slova:

atmosférická depozice, horizontální depozice, vertikální depozice, olovo, chrom, antimon, námraza, sníh

Key words:

atmospheric deposition, horizontal deposition, vertical deposition, lead, chromium, arsenic, rime, snow

Obsah

1	ÚVOD	8
2	ATMOSFÉRICKÉ JEVY	11
2.1	VYPAŘOVÁNÍ VODY	11
2.2	VYSRÁŽENÍ VODNÍ PÁRY, KONDENZAČNÍ JÁDRA	11
2.3	VZNIK SNĚHU A NÁMRAZY	12
2.4	VÍTR	13
3	ATMOSFÉRICKÁ DEPOZICE	14
3.1	SUCHÁ ATMOSFÉRICKÁ DEPOZICE	15
3.2	MOKRÁ ATMOSFÉRICKÁ DEPOZICE	16
3.2.1	<i>Vertikální atmosférická depozice</i>	<i>16</i>
3.2.2	<i>Horizontální atmosférická depozice</i>	<i>17</i>
4	ZNEČISTĚNÍ OVZDUŠÍ	18
4.1	EMISE	18
5	EKOTOXIKOLOGIE.....	20
5.1	OLOVO.....	20
5.1.1	<i>Účinky na organismus</i>	<i>20</i>
5.1.2	<i>Využití v průmyslu</i>	<i>21</i>
5.2	CHROM.....	22
5.2.1	<i>Účinky na organismus</i>	<i>22</i>
5.2.2	<i>Využití v průmyslu</i>	<i>23</i>
5.3	ANTIMON.....	24
5.3.1	<i>Účinky na organismus</i>	<i>24</i>
5.3.2	<i>Využití v průmyslu</i>	<i>24</i>
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
6.1	POPIS LOKALIT.....	26
6.2	VZORKOVÁNÍ	28
6.2.1	<i>Vzorkování sněhu – rešerše</i>	<i>28</i>
6.2.2	<i>Metodika vzorkování sněhu</i>	<i>29</i>
6.2.3	<i>Vzorkování námrazy – rešerše</i>	<i>29</i>
6.2.4	<i>Metodika vzorkování námraz</i>	<i>30</i>
6.3	ICP – SFMS	30

6.4	POROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH KONCENTRACÍ	31
6.5	TVORBA MAP	34
7	VYHODNOCENÍ GRAFŮ A DISKUZE	35
7.1	PRŮMĚRY, MEDIÁNY A SMĚRODATNÉ ODCHYLKY VSTUPNÍCH HODNOT KONCENTRACÍ Sb, Pb A Cr V KAPALNÉ FÁZI VZORKŮ SNĚHU A NÁMRAZY	36
7.2	VYHODNOCENÍ KONCENTRAČNÍCH GRAFŮ VZORKŮ SNĚHU A NÁMRAZY 1. ZIMA.....	39
7.2.1	<i>Olovo</i>	39
7.2.2	<i>Chrom</i>	40
7.2.3	<i>Antimon</i>	41
7.3	VYHODNOCENÍ KONCENTRAČNÍCH GRAFŮ VZORKŮ SNĚHU A NÁMRAZY 2. ZIMA.....	42
7.3.1	<i>Olovo</i>	42
7.3.2	<i>Chrom</i>	43
7.3.3	<i>Antimon</i>	44
8	ZÁVĚR.....	45
9	SEZNAM LITERATURY	47
10	PŘÍLOHY	50

Seznam zkratek a symbolů:

m	metr
ICP – SFMS	hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem a sektorovým polem
°C	stupeň Celsia
PM₁₀	frakce částic prachu s průměrem do 10 µm
PM_{2,5}	frakce částic prachu s průměrem do 2,5 µm
D	vertikální atmosférická depozice
c	koncentrace sledované látky
P	srážkový úhrn
g	gram
E – PRTR	<i>The European Pollutant Release and Transfer Register</i> (Evropský registr výstupů a přenosů znečišťujících látek)
ČR	Česká republika
ppt	parts per trillion
cm	centimetr

1 Úvod

Atmosféra je složena z nejrůznějších látek přírodního nebo antropogenního původu. Společnost vypouští do ovzduší vysoké množství látek ovlivňujících složení vzduchu i náš každodenní život. Škodliviny v atmosféře nezůstávají nekonečně dlouho a nehromadí se v ní, ale dochází k jejich odstranění horizontální nebo vertikální atmosférickou depozicí.¹

Vlivem proudění vzduchu jsou škodlivé látky přenášeny z místa na místo, mohou být tedy přeneseny i na velké vzdálenosti od místa emise.² Škodliviny také mohou v atmosféře reagovat s jinými částicemi nebo slunečním zářením a stát se pro člověka, a obecně pro biosféru a ostatní složky životního prostředí, nebezpečné.³

Od druhé poloviny 20. století vznikají v různých průmyslových zemích první monitorovací sítě, které mají napomáhat sledování a zkoumání škodlivin, stejně tak jako první pracoviště snažící se o odstranění škodlivin z ovzduší nebo o snížení jejich emisí.¹

Cílem této bakalářské práce bylo porovnat naměřené koncentrace tří toxikologicky významných kovů olova, chromu a antimonu v kapalně fázi vzorků sněhu (vertikální atmosférické depozici) a námrazy (horizontální atmosférické depozici) v horských oblastech poblíž státní hranice ČR se sousedními státy. Z dřívějšího období je známo, že vysoké emise znečišťujících látek vedly k vyšší akumulaci škodlivin v námrazách než ve sněhu. Po 25 letech klesajících průmyslových exhalací v ČR není jasné, zda zvýšená akumulace škodlivin v námrazách oproti sněhu stále trvá. Data zpracovaná v této práci pocházejí z projektu CZ 0136.

Sledování koncentrací škodlivin ve vzduchu horských oblastí je důležité ze dvou hledisek: Za prvé, horská povodí jsou důležitým zdrojem pitné vody a při kontaminaci dochází k výraznému snížení její kvality. Za druhé, z výzkumů Státního zdravotního ústavu vyplývá, že v České republice dochází až ke dvanácti tisícům úmrtí ročně způsobených vdechováním prachových částic. Větší část těchto částic se do ovzduší dostává z průmyslových center, menší část je z lokálních topidel.⁴ Současnými největšími znečišťovateli ovzduší jsou tepelné elektrárny spalující uhlí, podniky zpracovávající železo a jiné kovové prvky, chemické a petrochemické závody.²

Díky veřejným finančním zdrojům Norského království (CZ 0136) byl v roce 2009 zahájen projekt České geologické služby „Monitoring trendů v přenosu znečišťujících látek přes hranice ČR s užitím nové monitorovací sítě na hřebenech hor a identifikace zdrojů prachových částic pomocí netradičních izotopů.“² Projekt trval do roku 2011. Studoval časové trendy v tocích aerosolů v místech bez lokálních bodových zdrojů znečištění a identifikoval změny v jejich zdrojových oblastech.²

Tento environmentální výzkumný projekt probíhal na deseti místech v příhraničních oblastech České republiky ve výšce 1000 m n. m. a jeho hlavním cílem bylo popsat dynamiku znečištění ve třech následujících zimních sezónách vlivem dálkového přenosu škodlivin.^{2,4,5} Odběrová místa byla pečlivě vybírána podle vzdálenosti od lidských sídel, komunikací či jiných potencionálních zdrojů znečištění a rovnoměrně rozmístěna po celé délce hranice České republiky se Spolkovou republikou Německo, Rakouskem, Polskem a Slovenskou republikou.²

Měření koncentrace jednotlivých prvků ve vzorcích sněhu a námrazy bylo prováděno na katedře analytické chemie Ruprechtovy – Karlovy univerzity v Heidelbergu přístrojem ICP – SFMS pod vedením Dr. Michaela Krachlera a Stefana Rheinbergera. Zpracování probíhalo na pracovišti České geologické služby. Data získaná tímto výzkumem nebyla doposud publikována.

Cíle:

- 1) Shromáždit a kompilovat přehled zahraniční a domácí literatury týkající se pohybu vzdušných mas, transportu jednotlivých chemických prvků v atmosféře, vzniku atmosférické depozice, ekotoxikologických vlastností sledovaných prvků a jejich využití v průmyslu.
- 2) Porovnání naměřených koncentrací zkoumaných prvků v programech Microsoft Excel a Statistica od společnosti StatSoft CR s. r. o. a příprava grafických výstupů.
- 3) Vytvoření map znečištění na jednotlivých lokalitách na základě hodnot mediánů koncentrací. Diskuze míry znečištění Pb, Cr a Sb v jednotlivých oblastech ČR a možných zdrojů znečištění.

2 Atmosférické jevy

2.1 Vypařování vody

Atmosféra je složena z mnoha látek.^{1,6} Nejvíce zastoupenou složkou je voda, vyskytující se v atmosféře v různém množství a skupenství, měnícím se s místem a časem.⁶ Voda se do atmosféry dostává jako pára odpařováním ze zemského povrchu, přičemž hlavním zdrojem jsou největší vodní plochy, oceány. Na druhém místě je pak voda obsažená v jezerech, rybnících, řekách, na povrchu souše a ve vegetaci.³ Zpět padá ve formě srážek.

Konečnou mezí vypařování je největší možné množství, jež je vzduch za daných podmínek (teplota, tlak) schopen přijmout. Pokud vzduch obsahuje maximální možné množství vodní páry, jedná se o vzduch nasycený parou. Po převedení experimentálních dat do grafu, dostaneme tzv. saturační křivku. Saturační křivka se při teplotách pod 0 °C rozděluje na dvě linie. Jedna odpovídá hmotnosti a tedy i tlaku vodní páry nad ledem a druhá nad podchlazenou vodou.³

Díky tomu se v mračnu vedle sebe vyskytují jak ledové krystalky, tak podchlazené vodní kapky. Pokud se teplota dostane k hranici nazývané rosným bodem, začne docházet k přesycení vzduchu vodní parou a vysrážení kapek vody.¹ Ty se v závislosti na aktuální teplotě ovzduší, a po překonání určité pádové hmotnosti, mění na drobné mžení nebo sněžení padající k zemi.

2.2 Vysrážení vodní páry, kondenzační jádra

Aby docházelo v atmosféře k tvorbě oblačnosti a mlh, musí začít kondenzovat vodní pára obsažená ve vzduchu. Tento děj je na základě termodynamických úvah i experimentálních měření velice nepravděpodobný.¹ V přírodě však k němu dochází denně a jen díky kondenzaci vodní páry je možný koloběh vody na planetě. Aby bylo možné vodní páru vysrážet, musí existovat **kondenzační jádra**, což jsou aerosolové částice přítomné v ovzduší, které v důsledku vhodných fyzikálně-chemických vlastností mohou působit jako účinná centra kondenzace a usnadňovat tak vznik zárodků vodních kapek.^{1,3}

Kondenzační jádra mají rozdílné hodnoty poloměrů, nejčastěji 10^{-8} - 10^{-5} m a většinou jsou tvořena polétavým prachem.³ Na jejich povrchu jsou sorbovány jednotlivé atomy prvků nebo celé molekuly. Do ovzduší se kondenzační jádra mohou dostat nejrůznějšími způsoby, jak přírodními (např. sopečnou erupcí), tak lidskou činností.^{1,7} Vedle těchto ve vzduchu nezastoupených látek se kondenzačními jádry mohou stát ledové krystaly. Kondenzační jádra se dělí na vlastní kondenzační jádra, tekutá nebo pevná, a ledová jádra.³ Na jejich povrchu dochází ke srážení vodní páry a k tvorbě vodních kapiček nebo ledových krystalů.

Po vytvoření kapky se kondenzační jádro stává její součástí a při jejím spadu se dostává zpět na zem. Tímto procesem dochází k čištění ovzduší. Pokud se kondenzačním jádrem stane polétavý prach, padají k zemi i prvky sorbované na jeho povrchu.

2.3 Vznik sněhu a námrazy

Při teplotách pod bodem mrazu dochází v mračnu k prudkému přesycení vodní parou, mohutnému vysrážení vodní páry a tvorbě vodních kapiček nebo ledových krystalů. Přímá přeměna vodní páry v led se děje **sublimací**.³ Vedle sebe se v mračnu vyskytují ledové krystalky i podchlazené vodní kapičky. Při teplotách hluboko pod bodem mrazu dochází k přímé tvorbě ledových krystalků, kolem $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je zapotřebí kondenzačního jádra.^{1,3} Na tomto jádře začne docházet k postupnému hromadění vodní páry a k tvorbě větších celků.¹ Protože je tlak nasycené vodní páry nad ledem menší než nad podchlazenou vodní kapkou, dojde k odpařování podchlazených vodních kapek, k hromadění vodní páry na povrchu ledového jádra a k nárůstu jeho velikosti.¹

K vytvoření sněhové vločky je nutné, aby se podchlazené kapky změnily v páru a ta se usadila na okolních ledových jádrech.¹ Tím dojde k porušení rovnováhy mezi silami táhnoucími ledová jádra k zemi a naopak držícími je v atmosféře. Po dosažení určité velikosti a hmotnosti začínají padat dolů ve formě srážek.⁶ V závislosti na teplotě okolního vzduchu dopadají jako sníh, kapka vody nebo kroupa.

Popsanou tvorbou ledových krystalů na kondenzačním jádře by vzniklo málo ledových jader. K navýšení počtu jader musí nastat tzv. sekundární nukleace ledu,

související např. s tříštěním ledových částic při jejich vzájemných srážkách.¹ Díky ní dojde ke zvýšení počtu ledových jader a sněhových vloček, jež vznikají postupným usazováním vodní páry na povrchu ledového jádra.¹

Ke vzniku námrazy (horizontální atmosférické depozice) dochází odlišnějším mechanismem. Námraza nevzniká v mračnu důsledkem narůstání ledových krystalů, ale při teplotách pod nulou z mlh v přízemních vrstvách atmosféry. Mlha je zakalení spodních vrstev atmosféry tvořené produkty kondenzace vodní páry, tj. vodními kapičkami nebo ledovými částicemi.⁶ Při teplotě pod bodem mrazu a silném větru dojde při styku mlhy se studeným podkladem k poklesu její teploty a k překonání rosného bodu.³ Při delším ochlazování dojde k nasycení vzduchu vodní párou a ke kondenzaci nebo sublimaci nadbytečné vodní páry a k jejímu usazování na různé předměty. Námraza nejčastěji vzniká při teplotách kolem $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je definována jako bělavá až šedá, neprůhledná, kalná, kompaktní sněhová či ledová hmota.^{1,6}

2.4 Vítr

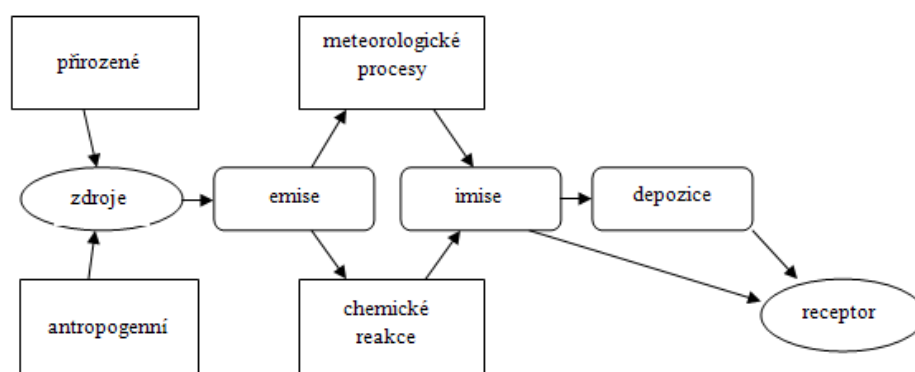
Aby mohla být kondenzační jádra, kapičky vody, mračna, mlha nebo škodliviny přenášeny z místa na místo, je zapotřebí větru.³ Nejčastěji se jedná o horizontální proudění vzdušných mas způsobené rotací Země nebo rozdíly tlaků v atmosféře.¹ Vítr je zpravidla popisován rychlostí jakou se pohybují částice unášené větrem a směrem, kterým vane.¹

Rychlost větru se určuje podle Beaufortovy stupnice, tj. podle jeho účinku na různé předměty na zemském povrchu.³

Směr větru je udáván směrem, odkud vítr vane, nikoliv, kterým vane.

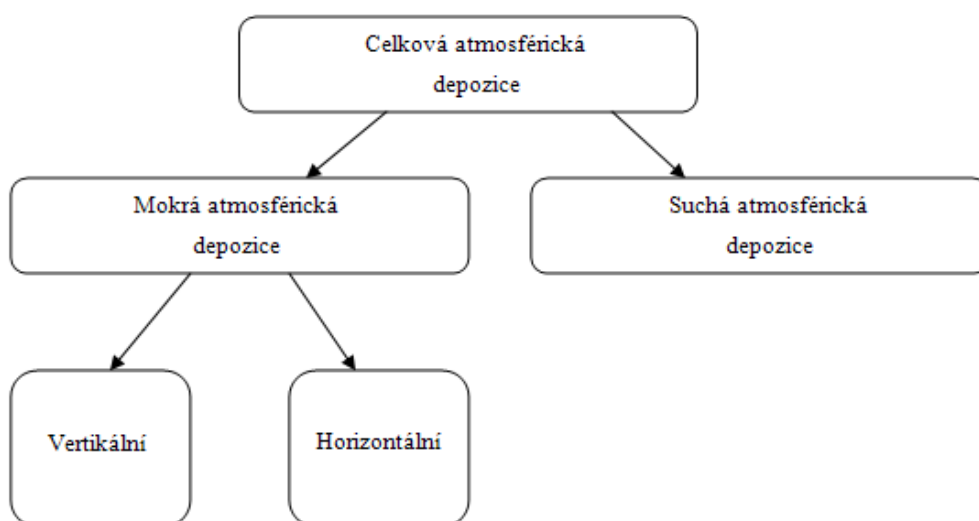
3 Atmosférická depozice

Látky, které jsou emitovány do ovzduší, podléhají řadě dějů. Mezi ně patří počáteční emise látky do ovzduší, přirozená nebo způsobená člověkem (antropogenní), dálkový přenos a rozptyl škodlivin působením meteorologických procesů (např. pohyby vzdušných mas), transformaci látky způsobené chemickou reakcí nebo absorpcí slunečního záření, až po depozici sloužící k samočištění atmosféry (Obr. 1).¹ Při odstraňování látek z atmosféry depozicí dochází k hromadění škodlivin v ostatních složkách prostředí (hydrosféra, pedosféra, biosféra).⁵ Pro ostatní složky prostředí představuje atmosférická depozice velmi významný zdroj znečištění.



Obr. 1 – Schéma procesů, kterým podléhají znečišťující látky v ovzduší¹

Depozici lze definovat jako přenos či tok látek z atmosféry k zemskému povrchu vyjádřený jako hmotnost sledované látky na jednotku plochy za časovou jednotku (zpravidla se používá jednotek $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ nebo $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$).⁶ Znečišťující látky usazující se na zemském povrchu z ovzduší jsou obecně označovány jako **atmosférická depozice**. Depozice se dělí na suchou a mokrou složku (Obr. 2 na následující straně).



Obr. 2 – Schéma rozdělení atmosférické depozice⁶

3.1 Suchá atmosférická depozice

Suchá složka atmosférická depozice je projevem gravitačního usazování látek znečišťujících ovzduší. Nejvýznamnějším zástupcem je poléťavý prach řadící se do kategorie tuhého spadu. U poléťavého prachu se nejčastěji měří částice s průměrem pod 10 μm (frakce PM_{10}) a pod 2,5 μm (frakce $\text{PM}_{2,5}$).⁶ Obě jsou nebezpečné pro řidiče (mohou způsobovat lokální zamlžení a tím i snížení viditelnosti) a pro lidský organismus (např. pro astmatiky). Nebezpečnější je frakce $\text{PM}_{2,5}$, protože není zachycována nosní sliznicí a dostává se do plicních sklípků, kde se usazuje.⁶

Suchá atmosférická depozice není vázaná na srážky, probíhá neustále vlivem gravitační síly Země. Oproti mokré složce však probíhá mnohem pomaleji.^{1,6} Na povrchu poléťavého prachu mohou být sorbovány další atomy či molekuly, které jsou s prachem transportovány od místa vypuštění.

3.2 Mokr  atmos erick  depozice

Mokr  atmos erick  depozice je spojena se sr zkami. M  e se roz elit na základě mechanismu vzniku média na výškovou **vertikální** (d   , sníh), p zemn  **horizontální** (jinovatka, námraza) a speci ln  **kyselou** atmos erickou depozici (kysel  d   ).⁶ Všechny typy vznikají podobn m mechanismem, nicméně se od sebe liší několika faktory, např. v  skou nad zemí (rozdíl mezi horizontální a vertikální depozici) nebo obsahem látek obsažených v depozici (rozdíl mezi vertikální a kyselou depozici).³

3.2.1 Vertikální atmos erick  depozice

Vertikální atmos erick  depozice pat  mezi nejlépe prozkouman  atmos erick  depozice.⁶ Výhodou je jednoduchost měření a jednoduchost výpočtu depozice. Vertikální atmos erick  depozice (D) se vypo t  podle vztahu:

$$D = c \cdot P \quad (1)$$

kde c ... pr m rn  koncentrace m řen  složky ve sr zkov m úhrnu (nejčastěji v $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)

P ... sr zkov  úhrn za v  islovan   asov  období (nejčastěji v $\text{m}^3 \cdot \text{rok}^{-1}$).⁶

Velikost depozice je p rimo  m rn  pr m rn  koncentraci m řen  složky a sr zkov mu úhrnu za dan  období na daném místě. Což znamená, že i na relativn   ist m území (nezat  en m zne i t n m např. z pr myslov  činnosti) je mo n  vypo t at vysokou hodnotu vertikální depozice vlivem velkého objemu srážek.

Do vertikální atmos erick  depozice se rad  srážky typu d   , sníh, kroupy, mrholení, sn hov  krupky či sn hov  zrna. Tyto srážky v sobě obsahují prakticky v  ker  látky, kter  se v atmos  e vyskytují.^{1,3,6}

Látky se do srážek mohou dostat dvěma způsoby. Prvním je tzv. **vypr  en **.⁶ Při vypr  en  se škodlivina musí stát kondenzačním jádrem (kapitola 2.2) a spadnout na zem ve formě srážek. Druh m způsobem je **vymývání**.⁶ Při vymývání dochází

k zachycení plynu nebo pevné částice již letící kapkou nebo sněhovou vločkou pod hranicí mraku. Tento způsob přispívá k očištění atmosféry v místě spadu více než vypršení. Při vzájemném porovnání je sněhová vločka mnohem lepším sorbentem než dešťová kapka, což je dáno nižší pádovou rychlostí a větší velikostí (větší povrch, na nějž se může částice navázat).^{3,6}

3.2.2 Horizontální atmosférická depozice

Horizontální atmosférická depozice v některých oblastech přispívá k očištění ovzduší více než vertikální. Důvodů je několik.

Za prvé, kapičky tvořící horizontální depozici jsou menší než u vertikální. Poloměry kapky tvořících mlhu jsou v rozmezí 0,005-0,05 mm, zatímco například dešťová kapka či sněhová vločka může mít poloměr 0,5-5 mm.⁶ Ve stejném objemu vzduchu se nachází více kapek tvořících mlhu než kapek deště. Díky většímu počtu kapek přispívá mlha v některých oblastech, nejčastěji horských, k přinášení vláhly mnohem více než déšť, protože horizontální srážky bývají výrazně déle v přímém kontaktu s povrchem vegetace.^{3,6}

Za druhé, mlha se vyskytuje ve spodních vrstvách troposféry, nejbližší zemskému povrchu. V přízemních vrstvách jsou koncentrace škodlivin vypouštěných do ovzduší nejvyšší. Emise jsou zachycovány kapénkami mlhy a snášeny směrem k zemskému povrchu.^{1,6} Mlhy tímto způsobem snesou k zemi více nečistot než dešťová přehánka.¹ Očistí tedy více ovzduší, které přímo dýcháme. Škodliviny se společně s vláhou dostávají do vegetace a mohou přispívat k jejímu ničení.⁶

Nevýhodou při studiu horizontální depozice je vzorkování (kapitola 6.3) a výška, ve které vzniká.⁶ Mlhy vznikají těsně nad zemským povrchem, dosahují tedy maximální výšky jednotek desítek metrů.⁶ Vyskytují se sice mlhy vznikající před frontální oblačností ve výškách pohybů mračen (řády kilometrů), tyto mlhy však k čištění ovzduší příliš nepřispívají.³

Chemické složení mlhy a z ní vznikající námrazy je dáno obsahem nežádoucích látek tvořících aerosolové částice. Chemické složení námrazy je ovlivněno směrem, odkud vítr přichází, a může být tudíž velice rozmanité.²

4 Znečištění ovzduší

Novodobým problémem je proces, při němž se do ovzduší dostávají cizí látky. Jejich koncentrace se zvedá nad hodnotou pro ovzduší normální. Lidská činnost přispívá poměrně velikou měrou, ne však jednoznačně nejvyšší, k ovlivňování kvalitativního i kvantitativního charakteru ovzduší.⁶

4.1 Emise

Pokud je škodlivá látka vypouštěna ze zdroje přímo do ovzduší, je označována jako **emise**.⁶ Pro vypouštění emisí do ovzduší platí přísná pravidla, tzv. emisní limity, za jejichž překročení hrozí pokuty. Tyto limity udávají nejvyšší možnou přípustnou hmotnost, kterou daný emisní zdroj může za časové období vypustit do ovzduší. Množství vypouštěných škodlivin se měří ve hmotnostní nebo objemových jednotkách za časové období (např. $\text{g} \cdot \text{rok}^{-1}$).^{1,6}

Chemické složení emisí, které průmyslové podniky vypouštějí do ovzduší, závisí na typu výroby, podstatný vliv má ale také úroveň technologií, kterými je podnik vybaven.² Díky tomu je možné u závodů provádějící stejnou průmyslovou činnost naměřit jiné chemické složení emisí.²

Emise se dají rozdělit z několika hledisek. Základním rozdělením je podle původu zdroje emisí na **přírodní** a **antropogenní**.^{6,7} Antropogenními zdroji rozumíme veškeré zdroje související s lidskou činností, tedy výrobu elektřiny a tepla, průmyslovou a zemědělskou výrobu, dopravu a likvidaci odpadu.⁶ Další možná dělení viz Braniš M. et al. (2009).⁶

Emise nevznikají jen lidskou činností. Do ovzduší se mohou dostat i přírodní cestou. Přírodní zdroje emisí můžeme rozdělit na **biologické**, **geochemické** a **atmosférické**.^{1,3} Každý z těchto zdrojů přispívá k vypouštění škodlivých látek jinou měrou.

Největšími emisními zdroji v přírodní sféře jsou **biologické cykly**, což je dáno hojným výskytem organismů po planetě.⁶ U biologických cyklů se kromě emise látek

setkáváme i s „vychytáváním“ atomů z ovzduší (takovou látkou je například dusík odčerpávaný denitrifikačními bakteriemi).

Menšími přírodními emisními zdroji jsou geochemické zdroje. Sem se řadí **magmatické** a **vulkanické** děje.^{6,7} Tyto děje jsou schopny během krátkého časového horizontu vychrlit do atmosféry velké množství aerosolových částic a plynů, které tvoří hlavně oxidy uhlíku, oxidy dusíku a dusík, oxidy síry a sulfan, chlorovodík a fluorovodík, metan a další uhlovodíky, vzácné plyny a vodní pára.⁷

Posledním druhem přírodních zdrojů emisí jsou **atmosférické** děje. Fyzikální procesy a chemické reakce, které vedou ke vzniku nebo zániku látek přímo v atmosféře.⁶ Probíhající reakce v atmosféře jsou dvojího charakteru. Prvním jsou oxidační reakce probíhající díky velkému množství kyslíku v atmosféře.⁶ Druhým typem jsou interakce s elektromagnetickým zářením pocházejícím z vesmíru.⁶

Ačkoliv koncentrace látek, které jsou každoročně vypouštěny do ovzduší, dosahuje značných hodnot, nejsou mnohdy společností považovány za důležité. Mnohem větší důraz je kladen například na čistotu vody a kontrolu jejího znečištění. Což je zapříčiněno specifickými vlastnostmi vzduchu, kterými se od ostatních přírodních složek odlišuje:

- vzduch je všudypřítomný, jeho výskyt není vázán na určitá místa
- samočisticí schopnost vzduchu, zvláště co se týče tuhých nečistot, je dosti vysoká
- jeho výskyt není omezován státní hranicí
- na rozptylu škodlivin se podílí jen velice malá část atmosféry v okolí zdroje znečištění.⁸

Pohyby vzdušných mas jsou schopné na vzdálená území donést znečišťující látky, nicméně díky samočisticí schopnosti vzduchu budou tato území za několik dnů opět čistá.⁸

Je velice obtížné určit, který z uvedených zdrojů emisí je pro životní prostředí větší zátěží. Člověk je více ovlivňován vlastními zdroji emisí, protože jsou lokalizovány do hustě obydlených oblastí.

5 Ekotoxikologie

5.1 Olovo

Jako zástupce 4. hlavní skupiny patří olovo mezi lesklé měkké kovy s dobrou tepelnou roztažností a špatnou vodivostí elektrického proudu. Vyniká svou kujností, taje při nízké teplotě a odolává korozi. Využití v průmyslu je omezeno jeho prokázanou toxicitou, jenž je známá od starověku, kdy se olovo používalo jako stavební materiál, ale i k výrobě nejrůznějších jedů.⁹ Dnes se od použití olova v průmyslu ustupuje, nicméně i dnes existují technologie, kde je olovo nenahraditelné. Olovo se v přírodě vyskytuje ve čtyřech formách stabilních izotopů ^{204}Pb (zastoupení 1,4 %), ^{206}Pb (24,1 %), ^{207}Pb (22,1 %) a ^{208}Pb (52,4 %).⁷

5.1.1 Účinky na organismus

Olovo patří mezi kovy s vysokou prokázanou toxicitou, jeho sloučeniny jsou závažné jedy, zejména svými chronickými účinky.^{9,10} Do lidského organismu se může Pb dostat nejrůznějšími cestami. Nejvíce zastoupenou inhalační cestou, kdy se do organismu dostává 40 % olovnatých sloučenin ve formě aerosolu.¹¹ Dalším způsobem je například vstup prostřednictvím potravy či vody.

Účinky olova na lidský organismus jsou dobře prozkoumány. Všechny rozpustné soli olova jsou vysoce toxické a jejich problémem je kumulace v organismu, převážně v kostech, ze kterých snadno přechází do krve.⁹ Krví jsou ionty olova posléze transportovány do orgánů. Po rozšíření poškozují zejména játra, ledviny, cévy, svalstvo či centrální nervový systém.^{10,11} Mají podíl na snižování počtu spermií, protože ovlivňuje vylučování testosteronu.¹¹ Sloučeniny olova jsou schopné procházet placentou a ovlivňovat vývoj plodu.¹¹ Ve vysokých koncentracích může expozice olovem vést ke křečím, oslepnutí a smrti.¹⁰

Vylučování olova z organismu je nejrychlejší a nejefektivnější u dospělého člověka, u dětí je schopnost vylučování Pb značně omezena.¹¹ Při vylučování ledvinami dochází k jejich poškozování (oloivo na ledviny působí karcinogenně).¹¹ Podobně působí i na plíce. Dalšími způsoby vylučování jsou stolice, pot nebo sliny.⁹

Mezi nebezpečné sloučeniny olova můžeme zařadit například tetraetylolovo (používané v minulosti jako příměs do benzínů), chlorid olovnatý (vznikající spalováním benzínu), uhličitán olovnatý nebo octan olovnatý.⁹

5.1.2 Využití v průmyslu

V dnešní době je olovo převládajícím způsobem (71 %) používáno k výrobě baterií, převážně pro automobily, ale i pro záložní systémy a baterie používané v průmyslu. Dále je využíváno k výrobě barev (12 %) a střeliva (6 %).¹¹ Vysoké účinnosti olovených baterií zatím spolehlivě převyšují jejich nebezpečnost, v automobilové dopravě mají stále většinové zastoupení.¹⁰ K výrobě střeliva se Pb používá díky své vysoké hustotě (kulka získává vysokou průraznost). Další možností využití olova je výroba ochranných clon před rentgenovým zářením.

Olovo se do ovzduší dostává nejčastěji ve formě aerosolových částic nebo prachu. Antropogenní produkce olova výrazně přesahuje přírodní zdroje (např. lesní požáry).¹¹ Hlavním antropogenním zdrojem jsou spalovací procesy, do této skupiny se v minulosti dalo zařadit i spalování olovnatého benzínu. V poslední době produkce emisí olovnatých sloučenin automobily značně poklesla díky používání bezolovnatého benzínu (dnes je olovnatý benzín zakázán ve většině zemí Evropy). K lokálním znečištěním dochází vlivem těžby a následního zpracování olova.¹⁰

Olovo je pro životní prostředí nebezpečné vinou schopnosti kumulovat se ve všech složkách prostředí. Dojde-li k jeho akumulaci v půdě či vodě, může se dostat do rostlin nebo živočichů a přes potravní řetězec do lidských těl.¹¹

Znečištění ovzduší sloučeninami olova ve střední Evropě je zobrazeno v příloze (Obr. S). Data k vytvoření této mapy pocházejí z Evropského registru znečištění, E – PRTR. Každý z vyobrazených zdrojů ohlásil veškerou produkci olova a jeho sloučenin vypuštěných do ovzduší přesahující 200 kg za rok. Tato mapa byla v této práci použita při hodnocení koncentračních grafů.

5.2 Chrom

Chrom patří do skupiny kovů s vysokou toxicitou. V periodické tabulce je v 6. vedlejší skupině. Svými toxikologickými vlastnostmi je z této skupiny nejvýznamnější. Má vysokou teplotu tání, patří mezi stříbrobílé kovy. Toxikologicky velmi závažné jsou soli šestimocného chromu.⁹ V přírodě je možnost výskytu chromu v oxidačních číslech (od -2 do +6), ale pouze některé z nich (0, +2, +3 a +6) jsou běžná.¹¹ Zatímco sloučeniny šestimocného chromu jsou toxikologicky nebezpečné, soli trojmocného a dvojmocného chromu jsou akutně prakticky netoxické a kovový chrom je považovaný za netoxický.⁹ Kovový chrom patří mezi nejtvrďší kovy, vyniká zvláště svou neochotou reagovat s chemickými činidly.¹⁰ Závažným problémem je případná biotransformace v toxičtější sloučeninu.⁹

5.2.1 Účinky na organismus

Účinky na organismus jsou u chromu dány jeho oxidačním číslem. Stálé oxidační číslo je +3. Chrom s tímto oxidačním číslem se v malých dávkách řadí mezi esenciální prvky.⁹ Napomáhá zvyšovat účinnost inzulínu a metabolismus glukózy.¹¹ Nebezpečným se stává při vysokých koncentracích pro plíce a imunitní systém, kdy může vyvolat alergické záchvaty, jež mohou vést ke smrti.¹⁰

Pro organismus nebezpečnější jsou soli šestimocného chromu, které jsou dobrými oxidačními činidly.¹⁰ Při vyšších koncentracích v místě styku s kůží dochází k poleptání a tvorbě vředů. Inhalace může vést k podráždění nosní sliznice a problémům s dýcháním.¹¹ Při dlouhodobém vystavení mohou soli způsobovat tvorbu nádorů, hlavně nosní sliznice a plic.¹⁰ Šestimocné soli jsou prokázanými karcinogeny, mutageny či alergenem.¹¹ Při odbourávání může dojít k poškození jater nebo ledvin. Nejznámějším antidotem je kyselina askorbová.⁹

Soli šestimocného chromu se nehromadí v potravním řetězci, čímž není příliš obsažen v přijímaných potravinách nebo ve vodě. Z přírodních zdrojů je chrom obsažen v sopečném prachu.¹¹ Člověk by však musel být přímo tomuto prachu vystaven, aby se chrom dostal do jeho těla.

5.2.2 Využití v průmyslu

Hlavním průmyslovým odvětvím hojně využívajícím sloučeniny chromu je metalurgický průmysl, kde se chrom používá k výrobě legovaných ocelí nebo galvanickému pokovování.¹¹ Dalším odvětvím je chemický průmysl, kde je Cr pro své oxidační účinky používán jako oxidační činidlo.¹⁰

V domácnosti se s ním setkáme na kuchyňském nádobí, kde chrání kovové předměty před korozi.¹¹ Využití má v medicíně v ochranné vrstvě operačních nástrojů.¹¹ Chrom je obsažen i v jiných předmětech denní potřeby (např. v tonerech pro xeroxy, ve výrobcích z kůže, v některých podlahových krytinách).¹¹

Chrom se do ovzduší dostává nejvíce ve formě aerosolových částic nebo prachu vznikajícím při spalování fosilních paliv, ať už v továrnách nebo domácnostech.⁵ Mezi další emisní zdroje chromu řadíme skládky odpadů, cementárny (kde je chrom součástí cementu) nebo výfukové plyny automobilů.⁵

Oproti olovu má chrom jednu výhodu, není kumulativním prvkem. Akutní zamoření životního prostředí může nastat pouze v místech blízkých zdroji vypouštění. Soli šestimocného chromu díky svým vysokým oxidačním vlastnostem reagují s organickými látkami ve vzduchu nebo ve vodě, čímž dochází k jejich redukci na soli třímocné. Vznikající třímocné soli se váží na částice a klesají s nimi ke dnu nebo k zemi.¹¹

Znečištění ovzduší sloučeninami chromu ve střední Evropě je zobrazeno v příloze (Obr. T). Data k vytvoření této mapy pocházejí z Evropského registru znečištění, E – PRTR. Každý z vyobrazených zdrojů ohlásil veškerou produkci olova a jeho sloučenin vypuštěných do ovzduší přesahující 100 kg za rok. Tato mapa byla v této práci použita při hodnocení koncentračních grafů.

5.3 Antimon

Antimon je stříbrolesklý kov s vysokou teplotou tání a varu. Vyznačuje se vysokou těkavostí i pod teplotou tání a je křehký. Přírodní antimon se vyskytuje ve dvou formách stabilních izotopů, ^{121}Sb se zastoupením v zemské kůře asi 57 % a ^{123}Sb se 43 %.⁷ Těží se jako doprovodný kov v rudách mědi, cínu nebo olova.

5.3.1 Účinky na organismus

Svou jedovatostí se antimon podobá sloučeninám arsenu, bismutu nebo olova, toxicita je však nižší díky menší rozpustnosti oxidů antimonu.⁹ Oproti olovu má výhodu, v těle se nehromadí, nicméně sloučeniny antimonu jsou jedovatější než sloučeniny olova.¹¹ Prach elementárního antimonu je pro naše tělo mnohem nebezpečnější než sloučeniny antimonu.⁹

Příznaky akutní otravy antimonem jsou shodné s otravou arsenem. Mezi hlavní příznaky patří zvracení, bolesti hlavy, při delším působení může dojít k poškození ledvin nebo jater. Nejtoxiknější sloučeninou antimonu je vinnan antimonylo-draselný, lépe známý jako dávivý vinný kámen, jenž byl dříve používán jako velmi silné emetikum.⁹ Patří mezi nejtoxiknější sloučeniny antimonu, protože je dobře rozpustný ve vodě.

5.3.2 Využití v průmyslu

Antimon je v průmyslu využíván jako kovová příměs do slitin, i když vlastní slitiny antimonu nejsou vyráběny kvůli jeho křehkosti. Ve slitinách jiných kovů má dobré účinky na změnu jejich vlastností, dodává jim tvrdost a křehkost (používá se jako příměs k měkkým kovům). Je používán do slitin cínu, olova nebo mědi. Mezi další využití antimonu se řadí: tvrdidlo do olověných baterií, retardér hoření při výrobě plastů, gum, textilu, papíru a barev, jako přísada do skleněných a keramických produktů nebo jako katalyzátor v chemickém průmyslu.¹¹

Mezi případné zdroje znečištění antimonem se řadí sklářské a keramické, slévárenské, textilní nebo chemické průmysly.⁵ Z těchto závodů se do ovzduší může

dostat ve formě prachu, jenž může ve vzduchu přetrvat po řadu dní navázaný na větší prachové částice. Dalšími zdroji znečištění mohou být spalovny, elektrárny nebo jiné provozovny spalující uhlí produkující poléťavý prach nebo popel.¹⁰ Výhodou antimonu je jeho malá schopnost kumulovat se v životním prostředí.

Možné potencionální zdroje znečištění antimonem nebo jeho sloučeninami jsou zobrazeny v příloze na Obr. U. Vyznačené zdroje jsou však pouze orientační, protože Evropský registr znečištění, E – PRTR, znečištění antimonem a jeho sloučeninami neměří. Data k vytvoření této mapy pocházela z map České geologické služby.

6 Experimentální část

6.1 Popis lokalit

Lokality, jež byly vybrány pro odběry vzorků sněhů a námraz, byly rozmístěny po celé délce hranice České republiky s Německem, Polskem, Slovenskem a Rakouskem (Obr. 3).

Z každého pohoří tvořící přirozenou hranici naší republiky byla vybrána vždy jedna hora (výjimkou jsou pouze Krušné hory) s nadmořskou výškou kolem 1000 m n.m., na niž byla instalována odběrová stanice na vzorkování námrazy a pravidelně zde byly odebírány vzorky sněhu.^{2,4} Vybrané hory musely splňovat několik podmínek. Musely být vzdáleny lidským sídlům, komunikacím a jiným potenciálním lokálním zdrojům znečištění, jež by ovlivnily depozici kovů. Vybrány byly hory, na jejichž vrchol bylo možné dostat se pouze pěšky. Přesná lokalita, GPS souřadnice a používané zkratky každého odběrového místa jsou uvedeny v Tab. 1 na této straně.

Tab. 1 – Popis jednotlivých vzorkovacích míst²

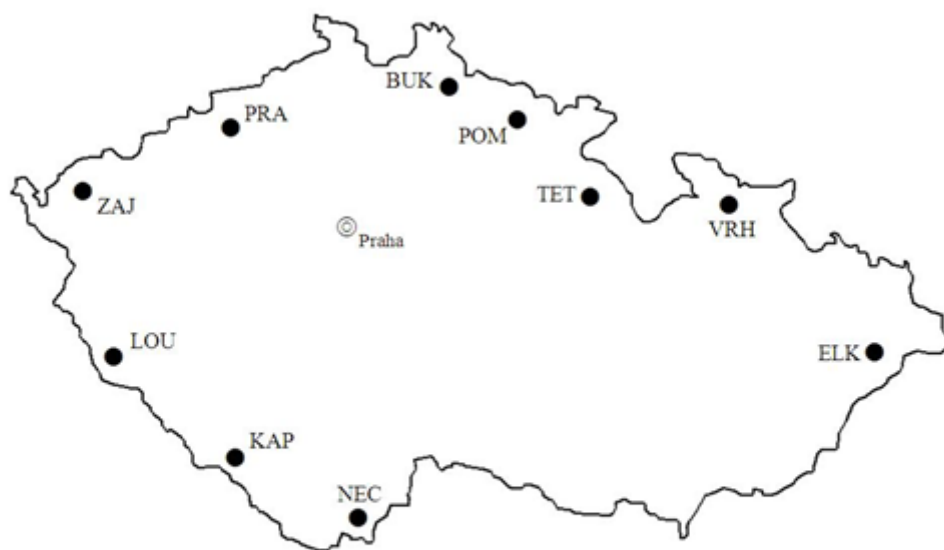
vrchol	pohoří	zkratka	nadm. výška (m n.m.)	souřadnice GPS	
				N	E
Zaječí vrch	Krušné hory	ZAJ	1 008	50° 23' 390''	12° 43' 375''
Pramenáč	Krušné hory	PRA	935	50° 42' 156''	13° 43' 791''
Bukovec	Jizerské hory	BUK	1 006	50° 48' 855''	15° 21' 491''
Pomezí hřeben	Krkonoše	POM	1 183	50° 43' 303''	15° 49' 858''
Tetřevce	Orlické hory	TET	987	50° 16' 090''	16° 26' 488''
Příčný vrch	Jeseníky	VRH	954	50° 13' 321''	17° 22' 913''
Velký Polom	Moravskoslezské Beskydy	ELK	1006	49° 30' 396''	18° 40' 345''
Kamenná loučka	Český les	LOU	925	49° 22' 602''	12° 46' 493''
Kaprad'	Šumava	KAP	941	48° 51' 174''	13° 46' 250''
Kamenec	Novohradské hory	KAM	988	48° 34' 995''	14° 39' 901''

Na západě a severu ČR byly vybrány tyto vrcholy: Zaječí hora, Pramenáč a Bukovec.⁵ Zaječí hora byla lokalizována na hranici s Německem v západní části Krušných hor s nejbližším lidským sídlem Boží Dar. Druhou lokalitou v Krušných horách byl Pramenáč, opět na hranici s Německem, poblíž Teplic. Posledním odběrovým místem na severu ČR je Bukovec. Hora nedaleko od hranic s Polskem, s nejbližším městem Tanvald.⁵ Znečištění by mělo přicházet na tyto vrcholy produkcí tepelných elektráren, rozmístěných v západní části ČR, ze západu Polska a východu Německa.

Druhou skupinou odběrových míst jsou lokality na severovýchodě naší republiky. Do této skupiny se řadí: Pomezní hřeben, Tetřevce, Příčný vrch a Velký Polom.⁵ Tato místa by měla monitorovat znečištění severovýchodních Čech, severní a východní Moravy. V blízkosti těchto vrcholů se nachází velké průmyslové závody, hutě a jiné potencionální zdroje znečištění. Pomezní hřeben se nachází na východní části Krkonoš, v blízkosti hranice s Polskem. Zástupcem Orlických hor se stal Tetřevce. Jako zástupce Jeseníků byl vybrán Příčný vrch, poměrně vzdálený průmyslovým centřům z ČR, ale v blízkosti polských center. Posledním odběrovým místem se stal Velký Polom na území Moravskoslezských Beskyd.

Poslední skupinou studijních lokalit jsou lokality na jihu až jihozápadě Čech, mezi něž patří Kamenná loučka, Kaprad' a Kamenec.⁵ V Českém Lese byla vybrána lokalita Kamenná loučka, ležící blízko hranic s Německem, 10 km od Domažlic.⁵ Druhým odběrovým místem na jihozápadě ČR byl Kaprad', jako zástupce Šumavy, nepříliš vzdálen od hranic s Německem. Zástupcem Novohradských hor se stal Kamenec ležící v blízkosti rakouských hranic.

Všechna odběrová místa jsou znázorněna na Obr. 3 na následující straně.



Obr. 3 – Mapa odběrových míst^{2,5}

6.2 Vzorkování

Metodika vzorkování sněhu a námrazy se liší. Sníh se řadí mezi zástupce vertikální atmosférické depozice. Naproti tomu námraza patří do skupiny horizontální atmosférické depozice (kapitola 3.1).

6.2.1 Vzorkování sněhu – rešerše

U vzorkování sněhu je problémem rozdílné stáří sněhu. Pokud sníh leží na zemi po určitou dobu (v řádech hodin po depozici), dochází ke snížení jeho objemu vlivem zhmotňování (starý sníh má menší objem než nový).¹ Navíc v období mezi dvojím sněžením se každý den na povrchu sněhu usazuje tzv. suchá depozice.² Vlivem suché depozice se na povrchu kumulují škodliviny snášené k zemi gravitační silou. Množství škodlivin na povrchu sněhu je vyšší než pod povrchovou vrstvou. Koncentrace naměřené ve sněhu jsou tedy dvojího charakteru. Prvním je vlastní nakumulování vlivem spadu sněhové vločky a druhým je příspěvek suché depozice.¹²

Sníh lze tedy vzorkovat buď přímo při srážkové události nebo se odebírá povrchová vrstva sněhu, určité vrstvy z různých hloubek.¹²⁻¹⁷ Vzorky sněhu jsou odebírány obvykle manuálně pomocí nerezové ocelové lopaty potažené teflonem a předčištěné vysoce čistým acetonem nebo hexanem do polyethylenových vaků, hliníkových nádob nebo kovových kanystrů.¹³

6.2.2 Metodika vzorkování sněhu

Vzorky byly odebírány každých 7-9 dní, výjimečně 10 dní od posledního odběru.¹⁸ V průměru byly odebírány tři vzorky do měsíce po dobu dvou zim (2009/2010 a 2010/2011) z každé lokality. Výjimkami ve vzorkování byly dny, kdy docházelo k oblevám, čímž nastávalo znehodnocení povrchové vrstvy. Začátek vzorkování byl s prvními podzimními či zimními sněhovými srážkami. Konec vzorkování byl v době oblev, kdy se nepředpokládala nová sněhová pokrývka.

Vzorkování bylo prováděno do vyčištěných polyethylenových vaků o objemu 1,5 litru pomocí ocelové lopaty. Nejprve byl pravítkem na sněhové pokrývce vyznačen obdélník o stranách 30 x 10 cm, ze kterého se pomocí lopaty odebral sníh o objemu 1,3 litru do vaku.¹⁸ Vzorky byly vždy odebírány ve třech replikách. Každý odběr se prováděl v novém obdélníku. Vaky byly na místě popsány a vloženy do chladicího boxu, kde byly ochlazeny na teplotu -20 °C.¹⁸ Vzorky starého a nového sněhu byly odebírány podle stejných pravidel, jen s rozdílem, že nový sníh byl odebírán pouze třikrát za zimu do zvláštních vaků.¹⁸

6.2.3 Vzorkování námrazy – rešerše

Námraza vzniká ve chvíli, kdy se teplota drží mírně pod bodem mrazu, vane poměrně silný vítr a je mlha.^{1,5} Při podmínkách úplného bezvětří námraza nevzniká.

Vzhledem k podmínkám vzniku má námraza možnost tvorby tzv. **špiček**, což znamená, že je orientovaná směrem nejčastějšího pohybu větru.⁵ Na hřebenech hor se málokdy vyskytují týdny, kdy vítr přichází pouze z jednoho směru.⁵ Mnohem více pravděpodobná je námraza, jež bude bez špiček rovnoměrně obalovat podkladový

materiál. Díky směru špičky je možné určit, odkud vítr přinášel nečistoty a tedy i směr možných zdrojů znečištění.

Vzorkování námrazy se provádí na pasivních strunových vzorkovačích, na nichž dochází k zachytávání námrazy a zvětšování jejího objemu.¹ Stejně tomu může být například na drátech vysokého napětí nebo na větvích stromů. Z těchto vzorkovačů se námraza odebírá pouhým poklepem do předem připravených, vymytých a popsanych vzorkovacích vaků, které jsou posléze ochlazeny na teplotu hluboko pod 0 °C, obvykle -20 °C.¹³

6.2.4 Metodika vzorkování námraz

Odběry vzorků námraz na každé studijní lokalitě probíhalo ve stejných intervalech jako odběry sněhu.

Vzorky námrazy byly odebírány z předem zavěšených sítěk (terčů), které byly při každé návštěvě vyměňovány za pomoci rukavic na jedno použití. Na každém odběrovém místě byly instalovány 3 stojany s celkem 12 terčů.¹⁸ Skladovány byly v odběrových vacích a zchlazeny na -20 °C.¹⁸ Terče byly přibližně 120-150 cm od povrchu sněhové pokrývky kvůli rozdílnosti proudění vzduchu ve vrstvách těsně u povrchu a v uvedené výšce.¹⁸

Přírodní povrchy (např. větvičky stromů) nebyly k odběru vzorků námrazy používány ze dvou důvodů: nemají stejnou geometrii povrchu na všech odběrových místech a je zde možnost přechodu prvku z biologické tkáně do vzorku námrazy a navýšení koncentrace prvku.¹⁸ Důležitým faktem bylo i určení směru větru (určovalo se 8 směrů).¹⁸ Směr se určoval pomocí špiček námrazy na terčích fixně instalovaných ve směru S – J a V – J.¹⁸

6.3 ICP – SFMS

Měření koncentrací toxických stopových prvků probíhalo na pracovišti jedné z nejčistších laboratoří ve střední Evropě, na univerzitě v německém Heidelbergu. Pod vedením Dr. Michaela Krachlera zde byly koncentrace měřeny na přístroji

ICP – SFMS s označením Element 2 od společnosti Thermo Finnigan s ochranou elektrodou („guard electrode“) na eliminování sekundárních výbojů v plazmě ke zlepšení celkové citlivosti.¹⁹ Předností tohoto přístroje je citlivost měření ultrastopových koncentrací prvků. Jeho využití je velice široké, převážně se však používá u prvků, jež mají vysokou náchylnost k interferencím. Postup měření byl uveřejněn v práci Krachler et al. (2004).²⁰

Přístroj ICP – SFMS patří do fyzikálně-chemických přístrojů, tzv. hmotnostních spektrometrů s indukčně vázanou plazmou sloužící jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometr.²¹ Získané ionty přichází do měřicí části hmotnostního spektrometru, ve kterém jsou děleny na základě svých poměrů hmotnost/náboj (m/z). V měřicí části se může vyskytovat několik typů analyzátorů: magnetický, průletový, elektrický či kvadrupolový.²² Přístroj Element 2, využívá spojení elektrického a magnetického analyzátoru, což napomáhá vysoké citlivosti vlivem dvojité fokusace.²³

Nevýhodou hmotnostních spektrometrů jsou interference, jež dělí na nespektrální a spektrální. Mezi spektrální interference patří i tzv. hmotnostní interference.^{21,24-30} Hmotnostní interference jsou způsobeny ionty, které mají stejný poměr m/z jako má stanovovaný prvek.²¹ Tyto interference se dají překonat měřením jiného izotopu nebo využitím mimořádně citlivé techniky ICP – SFMS.²⁵⁻²⁷

6.4 Porovnání naměřených koncentrací

Naměřené koncentrace Pb, Cr a Sb v kapalně fázi vzorků sněhu a námrazy byly po naměření vyhodnoceny a porovnány. Vyhodnocení probíhalo v programu Microsoft Excel 2007, grafy byly tvořeny v programu Statistica od společnosti StatSoft s. r. o.

Koncentrace byly nejprve děleny do 10 lokalit podle místa odběru. V této složce se roztřídily mezi sních a námrazu. Ve skupinách sněhu a námrazy se dělily podle data odběru: na první (podzim 2009 – jaro 2010) a druhou zimu (podzim 2010 – jaro 2011). Výsledkem byly roztříděné hodnoty koncentrací u každého prvku na 10 lokalit po 4 sloupcích (sních 1. zima, sních 2. zima, námraza 1. zima a námraza 2. zima), ze kterých byly vypočítány průměry, mediány a směrodatné odchylky popisné statistiky, jež byly použity při vyhodnocování koncentračních grafů.

Po rozdělení do lokalit bylo nutné vypočítat, kolik škodlivin se za jeden den dostalo na zem ve sněhu nebo námraze. Výpočty tohoto typu byly prováděny programem Microsoft Excel 2007.

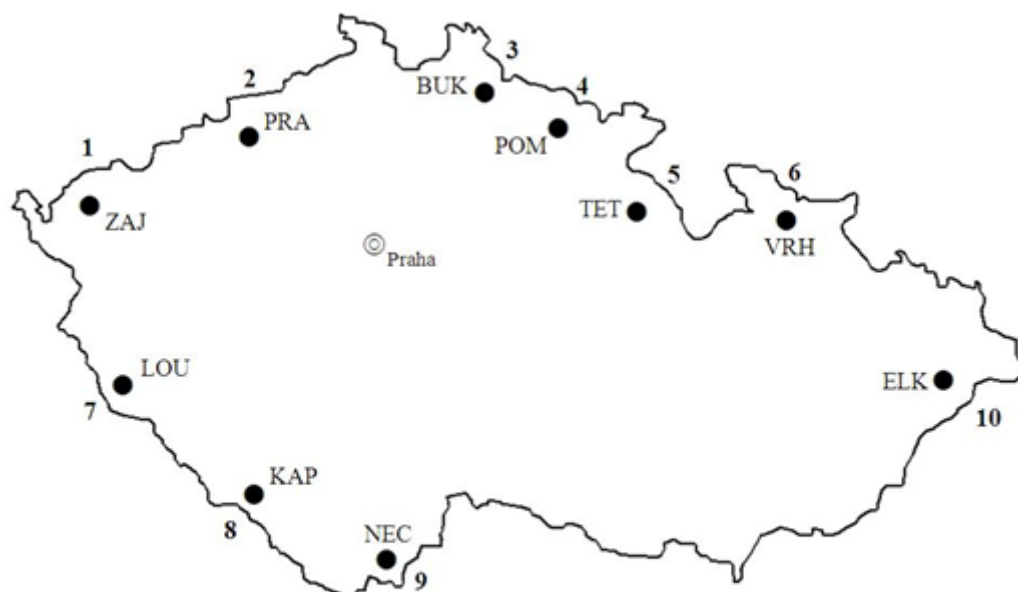
U přepočtů ze vzorků sněhu bylo nutné vzít v úvahu stáří sněhu. Vzorky nového sněhu byly odebírány jen 3x za zimu, přičemž ne vždy platilo, že starý sníh měl díky suché depozici vyšší koncentrace sledovaných prvků než nový sníh. Od hodnot koncentrací naměřených ve sněhu byla odečtena hodnota slepého vzorku pro každý prvek zvlášť. Následně byly hodnoty koncentrací děleny počtem dní od posledního vzorkování, čímž se získalo navýšení koncentrace daného prvku v ppt za jeden den. Tato interpretace je pouze jednou z několika možných, jež by při hodnocení vstupních dat bylo možno použít. Vydělení počtem dní poskytuje pouze orientační hodnotu navýšení hmotnosti, protože suchá depozice, která se usazuje na sněhu po jeho spadu, se výrazně projevuje jen na silně znečištěných místech.

Pokud v době mezi třemi odběry nesněžilo, musela být prostřední hodnota vyloučena a do statistiky byla zařazena první a třetí hodnota z rozmezí. Jinak tomu bylo v situaci, kdy byl při odebrání vzorků starých sněhů odebrán i vzorek sněhu nového. Hodnota koncentrace naměřená v novém sněhu byla odečtena od hodnot ve starém sněhu a teprve poté mohl být výsledek zařazen do statistického zpracování.

Před vlastní tvorbou grafů byly odstraněny odlehlé výsledky. Hodnoty byly odstraněny Grubbsovou metodou programem Statistica, přičemž program odstranil všechny hodnoty, jež nebyly v rozmezí 95 % od hodnoty mediánu. Odstraněné hodnoty nebyly do tvorby koncentračních grafů použity.

Po vyloučení odlehlých hodnot byly z výsledků vytvořeny krabicové grafy. Krabicové grafy byly vytvořeny programem Statistica podle předem srovnaných lokalit, přičemž jako střední hodnota byla použita hodnota mediánu, typ krabicového grafu byl použit vícenásobný. Okraje krabičky tvořily horní a dolní kvartil naměřených hodnot pro každou lokalitu. Čáry vycházející z krabičky pokrývají 90 % hodnot použitých k tvorbě grafu. Zbylé tečky jsou odlehlé hodnoty zbývajících 5 % hodnot, jež nebyly prve vyloučeny. Srovnání lokalit do grafů je na Obr. 4 na následující stránce.

Výsledné grafy byly posléze vyhodnoceny, hodnoty mediánů zakresleny do map znečištění jednotlivými prvky na odběrových místech České republiky za obě zimy dohromady a jsou přiloženy k této bakalářské práci v sekci příloha (Obr. A – L).



Obr. 4 – Srovnání lokalit do grafů²

. Problémem námrazy je rozpouštění po zvýšení teploty ještě před odběrem vzorku. Dalším faktorem jsou i podmínky, za kterých námraza vzniká. Zatímco sníh padá i při teplotách nad nulou, tvorba námrazy při těchto podmínkách neprobíhá.¹ Námraza tedy nemusela vznikat v průběhu celého časového období od posledního odběru, ale mohla vzniknout během několika posledních dní. Důležitým faktorem při tvorbě námrazy je vítr, který mohl v průběhu časového období měnit své směry a v závislosti na směru přinášet na odběrová místa rozdílné množství studovaných prvků v průběhu jednotlivých dní. Z těchto důvodů je dělení počtem dní pouze orientační. Jeho výsledek je užitečný v případě, že po celou dobu od předcházejícího odběru byl i namrzlá voda přibývala stejnoměrně a stejnoměrný byl i přísun škodlivin.

Analýza koncentrací pocházejících z námrazy byla, při srovnání s výpočty u koncentrací ze sněhu, jednodušší. Vyhodnocení v programu Microsoft Excel 2007 probíhalo podle stejného postupu, jako u naměřených koncentrací ze sněhů. Výsledné hodnoty pro tvorbu grafů byly získány vydělením rozříděných hodnot počtem dní od posledního odběru. Stejný postup jako u sněhu byl použit i při tvorbě koncentračních grafů v programu Statistica. Výsledné grafy jsou v sekci příloha (Obr. A-L), kde jsou i z nich vytvořené mapy znečištění jednotlivými prvky na odběrových lokalitách.

6.5 Tvorba map

Mapové výstupy znečišťovatelů jednotlivými prvky byly zpracovány metodou vektorizace v programu ArcGIS (verze 9.3), programu, jenž umožňuje jak tvorbu mapových výstupů, tak práci s geodaty (zeměpisné souřadnice, nadmořská výška, meteorologické údaje atd.). Podkladová data byla získána z E-PRTR, vlastní znečišťovatelé byly posléze rozděleny do 4 kategorií, podle odvětví průmyslu, a tří velikostní kategorií, podle množství vypouštěného kovu do ovzduší.

Jako rastrový podklad sloužily mapy ze Školního atlasu světa. Nad nimi byla provedena vektorizace do vrstev předem připravených pro jednotlivé státy:

- liniových pro vykreslení hranic,
- bodových pro vykreslení hlavních měst (pro snadnější orientaci v mapě) a výskytu jednotlivých prvků/znečišťovatelů (pro každý prvek byla vytvořena zvláštní vrstva).

Po ukončení vektorizace byla provedena editace bodových vrstev – doplnění atributů potřebných pro následný popis a klasifikaci zobrazených prvků. V případě měst se jednalo o názvy, v případě prvků o míru znečištění, na základě které pak byly klasifikovány do tří kategorií.

Z hotových vrstev byly exportovány mapy výskytu znečišťovatelů ve střední Evropě pro Pb, Cr a Sb a mapy vytvořené podle mediánů pocházejících z koncentračních grafů sněhu a námrazy (Obr. M – R).

7 Vyhodnocení grafů a diskuze

Grafy, vytvořené na základě vyhodnocených dat, je možné srovnávat z několika hledisek. V této práci porovnávám rozdíl hodnot mediánů koncentrací stopových prvků mezi sněhem a námrazou pro každý jednotlivý prvek zvlášť v průběhu dvou zim. V námraze by měly být naměřeny vyšší koncentrace sledovaných prvků než ve sněhu.

Při pohledu na grafy první zimy (2009/2010), není jednoznačně dokázána vyšší schopnost námrazy kumulovat v sobě více nečistot než sníh. Jsou zde odběrová místa, kde byly naopak nalezeny vyšší hodnoty koncentrací Pb, Sb a Cr ve sněhu než v námraze.

Na studijních lokalitách, kde byla naměřena podle předpokladu vyšší koncentrace prvků v námraze než ve sněhu, lze vyčíst rozdíl mediánů koncentračních grafů v rozmezí jednotek až stovek procent. U každého prvku je rozdíl jiný, což je dáno zastoupením prvku v průmyslových odvětvích.

Grafy druhé zimy (2010/2011) ukazují větší vyrovnanost mediánů koncentrací prvků mezi sněhem a námrazou na jednotkovou hmotnost srážky. Jsou zde zastoupeny lokality, kde jsou koncentrace prvků v námraze vyšší než ve sněhu. Naproti tomu jsou zde lokality, kde se naopak ve sněhu kumulovalo více nečistot než v námraze. Zastoupeny jsou i lokality s podobnými hodnotami koncentrací ve sněhu a námraze. Tyto odchylky vysvětlují pomocí průměrných teplot v obou zimách. Zatímco v průběhu první zimy byla průměrná teplota -3°C (říjen – březen) a vyskytoval se silný vítr na hřebenech hor, v následující zimě byla průměrná teplota na hřebenech hor -1°C a vítr byl podprůměrný až průměrný.^{31,32} Při těchto teplotách a slabém větru nemohlo vznikat srovnatelné množství námrazy, jako v 1. zimě.

**7.1 Průměry, mediány a směrodatné odchylky vstupních hodnot
koncentrací Pb, Cr a Sb v kapalně fázi vzorků sněhu a námrazy**

Tab. 2 - Průměry, mediány a směrodatné odchylky u naměřených koncentrací olova

námraza 1. zima	Pb			námraza 2. zima	Pb		
	průměr	medián	směrodatná odchylka		průměr	medián	směrodatná odchylka
ZAJ	11200	8840	7540	ZAJ	6760	3420	7650
PRA	15200	12900	7530	PRA	8730	4810	10500
BUK	25000	16500	28200	BUK	4500	4860	1550
POM	17800	11800	16300	POM	6720	4550	5480
TET	22600	9960	23300	TET	32800	11700	35900
VRH	24900	22100	13600	VRH	23500	17700	13100
LOU	11300	7910	15100	LOU	3810	3470	1650
KAP	6350	5400	3860	KAP	5630	2300	8090
NEC	8650	7790	3180	NEC	12700	12700	1080
ELK	18800	16600	9020	ELK	15800	10400	12500
sníh 1. zima				sníh 2. zima			
ZAJ	1870	1660	1470	ZAJ	2500	1240	2470
PRA	3300	1970	3120	PRA	5500	1650	7270
BUK	5080	1980	6700	BUK	4690	2880	5580
POM	4650	2060	5210	POM	3890	2210	4670
TET	3920	1710	4380	TET	4060	1960	4380
VRH	9210	5640	11100	VRH	7950	7020	5320
LOU	4730	2450	5700	LOU	2090	1790	1390
KAP	1270	890	1100	KAP	1330	790	1330
NEC	2060	1260	2020	NEC	2990	2250	2630
ELK	16400	5530	19800	ELK	11700	9950	13000

Tab. 3 - Průměry, mediány a směrodatné odchylky u naměřených koncentrací chromu

námraza 1. zima	Cr			námraza 2. zima	Cr		
	průměr	medián	směrodatná odchylka		průměr	medián	směrodatná odchylka
ZAJ	986	769	615	ZAJ	447	334	450
PRA	980	1090	374	PRA	456	286	460
BUK	1130	955	894	BUK	277	265	145
POM	620	433	450	POM	214	137	144
TET	1110	713	977	TET	841	729	508
VRH	956	859	538	VRH	363	221	267
LOU	1030	1010	697	LOU	393	410	172
KAP	1950	1180	1560	KAP	617	515	344
NEC	917	894	394	NEC	819	819	80
ELK	1200	983	798	ELK	921	800	691
sníh 1. zima				sníh 2. zima			
ZAJ	150	116	120	ZAJ	136	109	62
PRA	210	133	188	PRA	345	152	400
BUK	163	120	113	BUK	146	109	108
POM	118	60	117	POM	101	46	120
TET	144	119	125	TET	140	79	119
VRH	147	93	148	VRH	154	91	153
LOU	165	114	131	LOU	119	71	117
KAP	93	59	88	KAP	134	120	62
NEC	103	85	60	NEC	93	66	74
ELK	544	168	755	ELK	541	330	514

Tab. 4 - Průměry, mediány a směrodatné odchylky u naměřených koncentrací antimonu

námraza 1. zima	Sb			námraza 2. zima	Sb		
	průměr	medián	směrodatná odchylka		průměr	medián	směrodatná odchylka
ZAJ	540	485	356	ZAJ	479	219	646
PRA	1110	1100	601	PRA	736	243	1200
BUK	1000	764	726	BUK	353	312	222
POM	806	669	485	POM	429	290	360
TET	1900	762	3510	TET	1105	531	911
VRH	805	633	438	VRH	777	452	648
LOU	582	376	645	LOU	313	225	202
KAP	366	308	163	KAP	536	181	758
NEC	551	520	191	NEC	774	774	105
ELK	560	512	217	ELK	625	373	588
sníh 1. zima				sníh 2. zima			
ZAJ	115	106	81	ZAJ	136	81	133
PRA	182	125	173	PRA	371	71	574
BUK	230	215	176	BUK	269	134	238
POM	136	125	71	POM	168	119	136
TET	215	137	276	TET	139	102	130
VRH	195	130	150	VRH	209	186	151
LOU	188	151	115	LOU	147	113	135
KAP	96	81	62	KAP	94	65	103
NEC	115	86	88	NEC	140	72	160
ELK	197	161	130	ELK	285	240	261

7.2 Vyhodnocení koncentračních grafů vzorků sněhu a námrazy

1. zima

7.2.1 Olovo

Protože je olovo nejvíce používaným prvkem v průmyslu oproti Cr a Sb, jsou hodnoty jeho mediánů vyšší než zbylých dvou kovů. Na základě mapy znečišťovateli ovzduší olovem (Obr. S), je možné předem odhadnout, kde bude znečištění nejvyšší a kde naopak. Nejvyšší hodnoty mediánů koncentrací olova by měly být naměřeny na východě či severu České republiky vlivem rozvinutého průmyslu vyrábějícího olovené součástky kolem polského Krakova či Katovic. Tyto lokality mohou být ovlivněny i exhalacemi z průmyslu v okolí Ostravy nebo západu Slovenska (Žiar nad Hronom).

Naopak nejmenší hodnoty by měly být na západě a jihu ČR. Rakousko nezpracovává olovo v takové míře jako Polsko. Podobně je tomu v Německu, kde jsou tato průmyslová centra lokalizována dále od hranic ČR, tudíž vítr k nám z tohoto směru nepřinese velké množství nečistot. Dalším problémem je i stáří polských továren, jež vinou zastaralých technologií produkují více škodlivin než nové.

Nejvyšší medián koncentrace olova byl naměřen ve vzorcích námrazy na východě a severu ČR, na odběrových místech Příčný vrch v Jeseníkách a Bukovec v Jizerských horách. Zde naměřené hodnoty mediánů přesahovaly průměrné hodnoty pro zbylá odběrová místa v ČR. Průměrná hodnota mediánu pro celou republiku byla 1550 ppt Pb v námraze a 930 ppt Pb ve sněhu. Nejvyšší hodnota mediánu v obou typech (3120 ppt Pb) byla naměřena na Příčném vrchu v námraze (průměr 24900 ppt, medián 22100 ppt a směrodatná odchylka 13600 ppt Pb), na místě ležícím v blízkosti průmyslového centra kolem polského Krakova.

Nejvyšší hodnota mediánu koncentrace olova ve vzorcích sněhu byla naměřena na Velkém Polomu (1990 ppt) a Příčném vrchu (1260 ppt), na studovaných místech ovlivněných exhalacemi z průmyslových závodů v okolí Ostravy, západu Slovenska či v okolí Krakova.

Nejnižší hodnoty mediánů koncentrací olova v obou typech vzorků byly naměřeny na jihu a západě ČR, na vzdálených místech od nejbližších možných zdrojů

znečištění. Na Kapradí bylo v námraze naměřeno 722 ppt Pb (průměr 6350 ppt, medián 5400 ppt a směr. odchylka 3860 ppt Pb)

Z grafů je patrné, že námraza v sobě kumulovala více nečistot než sněh. S výjimkou Velkého Polomu byla na odběrových místech naměřena vyšší hodnota mediánu koncentrace olova v námraze než ve sněhu.

7.2.2 Chrom

U chromu je situace jiná. Zdroje znečištění chromem se částečně kryjí se zdroji znečištění olovem.. Jsou zde však zakreslena místa od olova rozdílná (Obr. T). Velký průmyslový závod je v Německu mezi Mnichovem a Regensburgem nebo na hranicích Polska s Německem. Gradient znečištění by měl být podobný jako u olova. Nejvyšší koncentrace chromu by měly být naměřeny na východě ČR. Zbytek naší republiky by měl být znečištěn rovnoměrně. Chrom není v průmyslu využíván stejně jako olovo, díky čemuž by i hodnoty ve vzorcích měly dosahovat nižší řádů.

Při celkovém zhodnocení koncentračních grafů vzorků ze sněhu a z námrazy je patrná vyšší schopnost námrazy kumulovat v sobě více chromu. Průměrné hodnoty mediánů koncentrací Cr v námraze (50 – 150 ppt) byly naměřeny téměř na všech odběrových místech, výjimkou je Pomezní Hřeben v Krkonoších, kde byla hodnota 48 ppt Cr, a Kaprad'.

Nejvyšší hodnota mediánu koncentrace chromu (173 ppt) byla zaznamenána v námraze na odběrovém místě Kaprad' na Šumavě (průměr 1940 ppt, medián 1180 ppt a směr. odchylka 1560 ppt Cr), jež bylo pravděpodobně znečištěno průmyslovým závodem mezi Mnichovem a Regensburgem nebo závody v okolí Plzně.

Předpoklad, že nejvyšší hodnoty koncentrace chromu nalezneme na východě ČR, na místech, která jsou ovlivňována zastaralými provozy v Polsku, nebyl naplněn. Na těchto místech byly naměřeny středně vysoké hodnoty mediánů v námraze (106 ppt Cr na Příčném vrchu, 112 ppt Cr na Velkém Polomu a 119 ppt na Tetřevci). Zbytek ČR byl znečištěn rovnoměrně. Na jiném odběrovém místě nebyla naměřena koncentrace Cr vyšší než 100 ppt Cr.

Hodnota mediánu chromu ve vzorcích sněhu dosahovala nízkých hodnot (v rozmezí 10 – 50 ppt) pro celou ČR s jediným navýšením na Velkém Polomu (76 ppt), jež bylo nejspíše ovlivněno znečišťujícími látkami přicházejícími z Polska nebo průmyslu kolem Ostravy (průměr 544 ppt, medián 168 ppt a směr. odchylka 755 ppt Cr).

Problémem zůstalo srovnání hodnot na odběrovém místě Kaprad', kde byla naměřena nejvyšší hodnota mediánu chromu v námraze a nízká hodnota mediánu ve sněhu. Vysvětlení se dá vyčíst ze zpětných trajektorií vzdušných mas, které ukazují nejčastější směr větru ze severní nebo severovýchodní strany ČR.⁵ Jelikož je horizontální atmosférická depozice schopná přenášet škodliviny i na poměrně velké vzdálenosti, mohlo dojít ke znečištění ze vzdálených míst kolem Plzně nebo ze severních Čech. Stejný směr větru bylo možno odečíst i ze špiček námraz. Dalším vysvětlením může být hojné využívání lokálních topidel.

7.2.3 Antimon

Antimon, jakožto málo zastoupený prvek v zemské kůře, je méně využíváný v průmyslu v porovnání se zbylými dvěma prvky. Naměřené koncentrace ve vzorcích sněhu a námrazy by tedy měly být nižší. Evropský registr znečištění (E – PRTR) tento prvek neměří kvůli malému zastoupení využití antimonu v průmyslových odvětvích. V sekci přílohy je přiložena mapa potencionální znečišťovatelů antimonem ve střední Evropě (Obr. U). Nejvíce zastoupené jsou uhelné elektrárny, kde je antimon do ovzduší vypouštěn při spalování fosilních paliv. Dalšími potencionálními zdroji antimonových emisí jsou sklářský a keramický průmysl nebo hutnictví neželezných kovů. Na základě této mapy však není možné předem odhadnout, kde by měly být naměřeny nejvyšší či nejnižší hodnoty koncentrací. Podle hrubého odhadu se předpokládala zvýšená hodnota v západních Čechách vlivem vyššího počtu tepelných elektráren. Zbytek republiky by měl být znečištěn rovnoměrně.

Nejvyšší hodnota mediánu antimonu v námraze (162 ppt) byla naměřena na Tetřevci v Orlických horách (průměr 1910 ppt, medián 763 ppt a směr. odchylka 3510 ppt), kde výrazně převyšovala celorepublikový průměr (79 ppt). Na tomto odběrovém místě byly vypočteny zpětné trajektorie ze severozápadu a jihovýchodu.⁵

Převládajícím směrem byl severozápadní, který poukazuje na znečištění přicházející z Polska, převážně z hutnické oblasti kolem Katovic nebo hornické oblasti v Olkuzci. V této oblasti Polska je zastoupeno velké množství průmyslových center (hutnické závody, těžební závody nebo tepelné elektrárny).

Druhým odběrovým místem, kde hodnota mediánů v námraze přesáhla 100 ppt, je Bukovec, jež mohl být ovlivněn znečištěním přicházejícím z Polska. V blízkosti hranic je hornická oblast v Legnici, kde je těžena a zpracovávána měděná ruda. Možností jsou i emise přicházející z tepelných elektráren na západě ČR či na hranicích Polska s Německem.

Při porovnání koncentračních grafů vzorků námrazy a sněhu můžeme nalézt místo, kde byla naměřena koncentrace v námraze menší (medián 48 ppt Sb), než ve sněhu (medián 63 ppt Sb). Tím místem je Kamenná loučka. Vysvětlením může být používání lokálních topidel.

Hodnota mediánu naměřená ve vzorcích sněhů byla srovnatelná na většině odběrových míst a pohybovala se v rozmezí 20 – 50 ppt Sb. Vybočovala pouze odběrová místa Kamenná loučka (63 ppt Sb) a Kamenec (57 ppt Sb). Kamenec i Kamenná loučka mohly být ovlivněny přilehlými blízkými zdroji znečištění.

7.3 Vyhodnocení koncentračních grafů vzorků sněhu a námrazy

2. zima

7.3.1 Olovo

V grafech druhé zimy (2010/2011) je nejvyšší hodnota mediánu koncentrace olova ve vzorcích sněhu na severovýchodě ČR na odběrových místech Velký Polom a Příčný vrch. Naměřené hodnoty mediánů u vzorků sněhů na těchto odběrových místech přesahovaly celorepublikový průměr (1520 ppt Pb). Na Příčném vrchu byla naměřena hodnota mediánu 2050 ppt Pb (průměr 7950 ppt, medián 7020 ppt a směr. odchylka 5320 ppt Pb) a na Velkém Polomu 3710 ppt (průměr 11700 ppt, medián 9950 ppt a směr. odchylka 13000 ppt Pb). Znečištění nejspíše pocházelo ze zastaralých průmyslových závodů v Polsku. Ve zbylých částech republiky se hodnoty mediánů pohybovaly v rozmezí mezi 100 – 1000 ppt Pb.

U vzorků námraz se k výše jmenovaným velmi znečištěným místům (nad 1700 ppt Pb) přidává Tetřelec (3820 ppt Pb) v Orlických horách. Převládajícím směrem větru na Tetřelci byl severovýchodní nebo severní.⁵ Znečištění sem nejspíše přicházelo z Polska, přesněji z oblasti kolem Katovic nebo Legnice.

Hodnoty mediánů v rozmezí 1000 – 3000 ppt Pb v námraze byly naměřeny na severu a západě ČR: na Bukovci (1660 ppt Pb), jenž byl nejspíše znečišťován exhalacemi z polské Legnice, a na Kamenci (1960 ppt Pb), který byl znečištěn nejspíše vzdálenými zdroji v okolí Plzně nebo z okolí rakouského Linze.

Na zbylých studovaných lokalitách byly odebrány vzorky námrazy s hodnotami mediánů koncentrací Pb pod 1000 ppt.

7.3.2 Chrom

Nejvyšší hodnota mediánu koncentrace chromu v námraze byla naměřena na východě ČR, přesněji na odběrovém místě Velký Polom (166 ppt Cr). Znečištění sem nejspíše přicházelo z Polska, z oblasti kolem Krakova nebo Katovic. Ke znečištění mohly přispět závody na Slovensku nebo v okolí Ostravy.

Průměrné hodnoty mediánů koncentrací (50 – 150 ppt Cr) v námraze byly naměřeny téměř na všech zbývajících odběrových místech. Výjimkami jsou: Zaječí vrch (39 ppt Cr) a Pramenáč (35 ppt Cr) v Krušných horách a Pomezní hřeben (19 ppt Cr) v Krkonoších. Zbylá odběrová místa na severu republiky byla nejspíše znečištěna závody v Polsku, jižní či jihozápadní lokality mohly být znečištěny závody v ČR (kolem Plzně), v Německu (průmyslové centrum mezi Mnichovem a Regensburgem) či v Rakousku (kolem Linze).

Nejvyšší hodnota mediánu koncentrace Cr ve sněhu byla naměřena na Velkém Polomu (183 ppt), kde výrazně převyšovala celorepublikový průměr (72 ppt Cr). Průměrná hodnota mediánu (50 – 150 ppt Cr) byla na jediném místě, na Kamenci na Šumavě (52 ppt Cr). Jako možný zdroj znečištění zde připadá v úvahu průmyslový závod v Českých Budějovicích nebo malí znečišťovatelé spalující nekvalitní uhlí.

Na zbylých lokalitách byly odebrány vzorky sněhu s hodnotami mediánů koncentrací Cr 10 – 50 ppt.

7.3.3 Antimon

Nejvyšší naměřená hodnota mediánu koncentrace ve sněhu dosahovala hodnoty 137 ppt Sb na studijní lokalitě Velký Polom.

Průměrné hodnoty mediánů koncentrací 50 – 100 ppt Sb ve sněhu byly naměřeny na Bukovci (58 ppt Sb), na Příčném vrchu (52 ppt Sb), na místech ovlivněných exhalacemi z Polska, nebo na Kamenné loučce (61 ppt Sb), kde je zvýšení možné vysvětlit používáním topidel spalujících nekvalitní uhlí v okolí odběrových míst. Na zbylých studijních lokalitách byly naměřeny hodnoty mediánů pod 50 ppt Sb.

Nejvyšší hodnoty mediánů koncentrací antimonu v námraze byly naměřeny na Tetřevci (158 ppt Sb) a Kamenci (109 ppt Sb). U Tetřevce je možné uvažovat jako potenciální zdroje znečištění tepelné elektrárny na západě naší republiky, případně hornické a hutnické oblasti či uhelné elektrárny z Polska. Na Kamenec se škodliviny nejspíše dostaly ze vzdálených míst ČR, Německa nebo Rakouska.

Průměrné hodnoty mediánů koncentrací Sb v námraze (50 – 100 ppt) byly na východě a severu republiky. Mezi průměrnými hodnotami koncentrací Sb v námraze na severu ČR vybočoval Pomezí hřeben, kde byla naměřena snížená hodnota koncentrace (46 ppt Sb). Na jihozápadě ČR byly naměřeny hodnoty mediánů Sb v námraze pod 50 ppt.

8 Závěr

V bakalářské práci jsem vyhodnotil koncentrace tří toxikologicky významných prvků (Pb, Sb a Cr) v kapalně fázi vzorků sněhů a námraz. Vzorky byly odebírány na deseti místech v horských pohraničních oblastech ČR v letech 2010 – 2012. Koncentrační měření probíhalo na univerzitě v Heidelbergu na přístroji ICP – SFMS.

Hlavním cílem bylo porovnat naměřené hodnoty mediánů koncentrací Pb, Sb a Cr v jednotlivých lokalitách ČR (jih, severozápad, severovýchod). Výsledky byly zaneseny do koncentračních grafů v programech Microsoft Excel a Statistica. Testovanou hypotézou byla schopnost námrazy kumulovat nečistoty více než sníh, tedy i koncentrace zkoumaných prvků by v ní měla být vyšší.

Z grafů je patrné, že námraza i v současnosti na některých místech přispívá k čištění ovzduší větší měrou než sníh. Zároveň jsou zastoupena místa, kde výsledné mediány koncentrací zkoumaných prvků ve vzorcích sněhu a námrazy byly podobné nebo sníh byl znečištěn více než námraza. Základní hypotéza tedy nebyla na všech místech potvrzena.

Nejvyšší hodnoty mediánů koncentrací Pb v námraze v období zim 2009 – 2010 a 2010 – 2011 byly naměřeny na severovýchodě ČR (Bukovec, Příčný vrch a Tetřevce). U vzorků sněhu byly za obě zimy olovem nejvíce znečištěny severovýchodní lokality (Příčný vrch a Velký Polom). Nejméně znečištěn olovem byl v obou zimách jihozápad ČR.

Chromem byly podle vzorků námrazy v období první zimy nejvíce znečištěny lokality Tetřevce a Kaprad' (jihozápad ČR), podle vzorků sněhu Velký Polom a Kamenná loučka. V období druhé zimy byly nejvyšší hodnoty mediánů koncentrací Cr v námraze naměřeny na odběrových místech Velký Polom a Kamenec, ve sněhu na Velkém Polomu. Oproti Pb a Sb nebyly nejvíce znečištěné lokality soustředěny do jedné části ČR, ale rozmístěny rozsáhlejším územím (kromě západu).

U antimonu byly nejvyšší hodnoty mediánu koncentrací v námraze v obou zimách zjištěny především na severovýchodě ČR (Bukovec, Tetřevce, Příčný vrch), ve sněhu v obou zimách na Kamenné loučce (jihozápad ČR), na Kamenci (jih ČR) během první

zimy a na Velkém Polomu během druhé zimy. Nejnižší hodnoty mediánů koncentrací Sb v obou zimách byly zjištěny na západě ČR.

Z hodnot mediánů byly vytvořeny mapy znázorňující míru znečištění na jednotlivých lokalitách v období obou zim. Na základě hospodářského (především průmyslového) využívání území v okolí nejvíce znečištěných studijních lokalit lze soudit, že škodliviny byly přinášeny převážně ze zastaralých elektráren a průmyslových závodů v Polsku.

Hlavní cíl této bakalářské práce byl splněn. Výsledky výzkumu mohou být užitečné při rozhodovacích procesech na všech úrovních státních orgánů při zajišťování přijatelné kvality životního prostředí. I u soukromých objektů mohou být cennou vstupní informací pro plánování redukce emisí škodlivin a modernizace zastaralých provozů. Koncentrace všech tří zkoumaných toxických prvků ve srážkách byly celkově velice nízké (v řádu ppt až ppb). Od konce 80. let 20. století došlo v ČR k výraznému snížení průmyslových exhalací. V řadě regionů dochází zároveň k růstu očekávané střední doby života. Mezi oběma trendy může být částečný kauzální vztah, který si zaslouží dalšího výzkumu.

9 Seznam literatury

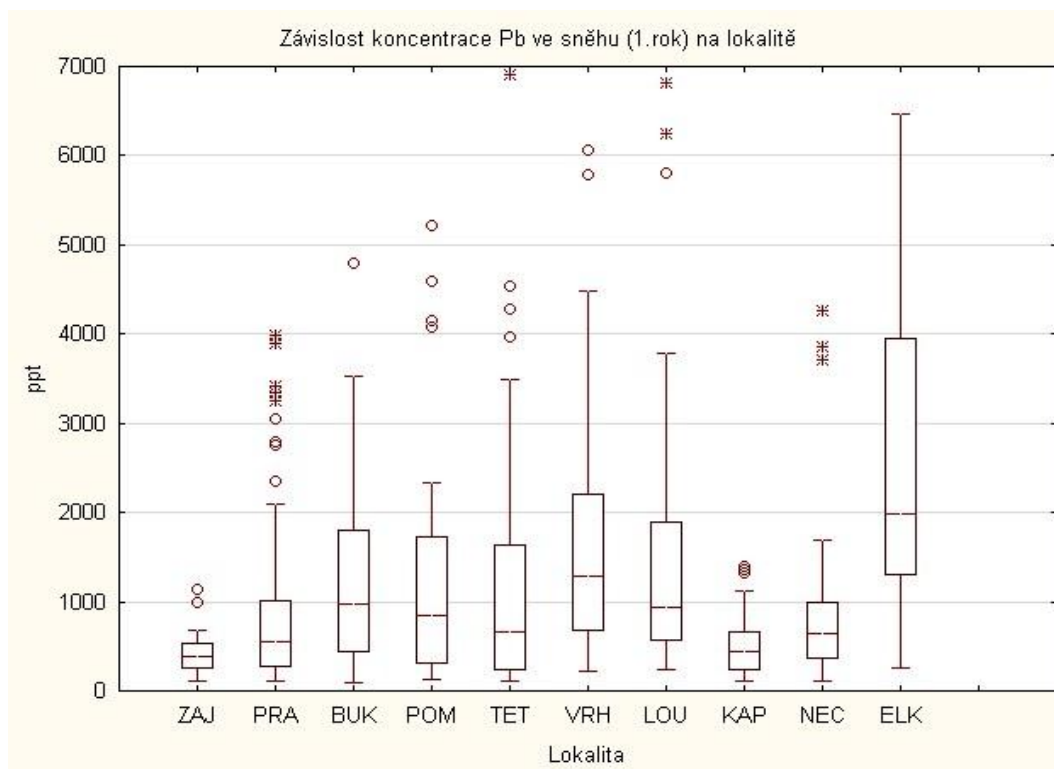
- 1) Kopáček, J.; Bednář, J.: *Jak vzniká počasí*. Praha: Karolinum, 2009, 226 s. ISBN 978-80-246-1002-3.
- 2) Novák, M.; Přechová, E.; Veselovský, F.; Voldřichová, P.; Erbanová, L.; Bláha, V.; Komárek A.; Chrastný, V.; Míková, J.; Farka, J.: *Monitoring trendů v přenosu znečišťujících látek přes státní hranice ČR s užitím nové monitorovací sítě na hřebenech hor a identifikace zdrojů prachových částic pomocí netradičních izotopů*. Praha, 2011.
- 3) Hanzlík, S. *Základy meteorologie a klimatologie*. 3. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1956, 321 s.
- 4) Novák, M.; Přechová, E.; Veselovský, F.; Voldřichová, P.; Erbanová, L.; Bláha, V. Komárek A., Chrastný, V.; Míková, J.: *Interpretace údajů o stavu znečištění tří oblastí České republiky*. Praha, 2011.
- 5) Erbanová, L.; Novák, M.; Přechová, E.; Voldřichová, P.; Bláha, V.; Veselovský, F.; Chrustnu, V.; Farka, J.; Míková, J.: *Vliv směru větru na obsahy stopových prvků v atmosférické depozici na vrcholcích příhraničních hor ČR*. Praha, 2011.
- 6) Braniš, M.; Hůnová I.: *Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší*. Praha: Karolinum, 2009, 351 s. ISBN 978-80-246-1598-1.
- 7) Bouška, V.; Jakeš, P.; Pačes, T.; Pokorný, J.: *Geochemie*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1980, 555 s.
- 8) Míková, L.: *Životní prostředí a průmysl*. Praha: Práce, 1976, 301 s
- 9) Tichý, M.: *Toxikologie pro chemiky*. Praha: Karolinum, 2003, 119 s. ISBN 80 246-0566-X.
- 10) Marhold, J.: *Přehled průmyslové toxikologie*. Praha: Státní zdravotnické nakladatelství, 1964. 625 s.
- 11) Nordberg, G. F.; Nordberg, B. A. F. M.; Friberg, L.: *Handbook on the toxicology of metals.*, 3. vyd., Academic Press, 2007, ISBN 978-0-12-369413-3.

- 12) Wania, F.; Hoff, J. T.; Jia, C. Q.; Mackay, D.: *The effects of snow and ice on the environmental behavior of hydrophobic organic compounds*, Environmental Pollution **102** (1998) 25-41.
- 13) Carrera, G.; Fernández, P.; Vilanova, R. M.; Joan, O.: *Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas*, Atmospheric Environment **35** (2001) 245-254.
- 14) Herbert, B. M. J.; Halsall, C. J.; Fitzpatrick, L.; Villa, S.; Jones, K. C.; Thomas, G.: *Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs)*, Chemosphere **56** (2004) 227-235.
- 15) Villa, S.; Negrelli, Ch.; Maggi, V.; Finizio, A.; Vighi, M.: *Analysis of a firn core for assesing POP seasonal accumulation on an Alpine glacier*, Ecotoxicology and Environmental Safety **63** (2006) 17-24.
- 16) Desideri, P.; Lepri, L.; Checchini L.: *Organic coumpounds in sea water and pack ice in Terra Nova Bay (Antarctica)*, Annali di Chimica **81** (1991) 395-416.
- 17) Boom, A.; Marsalek, J.: *Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban snowpack*, The Science of the Total Environment **74** (1988) 133-148.
- 18) Přechová, E.; Novák, M.; Bláha, V.; Veselovský, F: *Vzorkování námraz a sněhů*. Praha, 2010.
- 19) Novak, M.; Mikova, J.; Krachler, M.; Koster, J.; Erbanova, L.; Prechova, E.; Jackova, I.; Fottova, D.: *Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends inCentral Europe*, Geochimical. **74** (2010) 4207–4218
- 20) Krachler, M.; Le Roux, G.; Kober, B.; Shotyk, W.: *Optimising accuracy and precision of lead isotope measurement (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) in acid digests of peat with ICP-SMS using individual mass discrimination correction*, J. Anal. At. Spectrom. **19** (2004) 354–361.

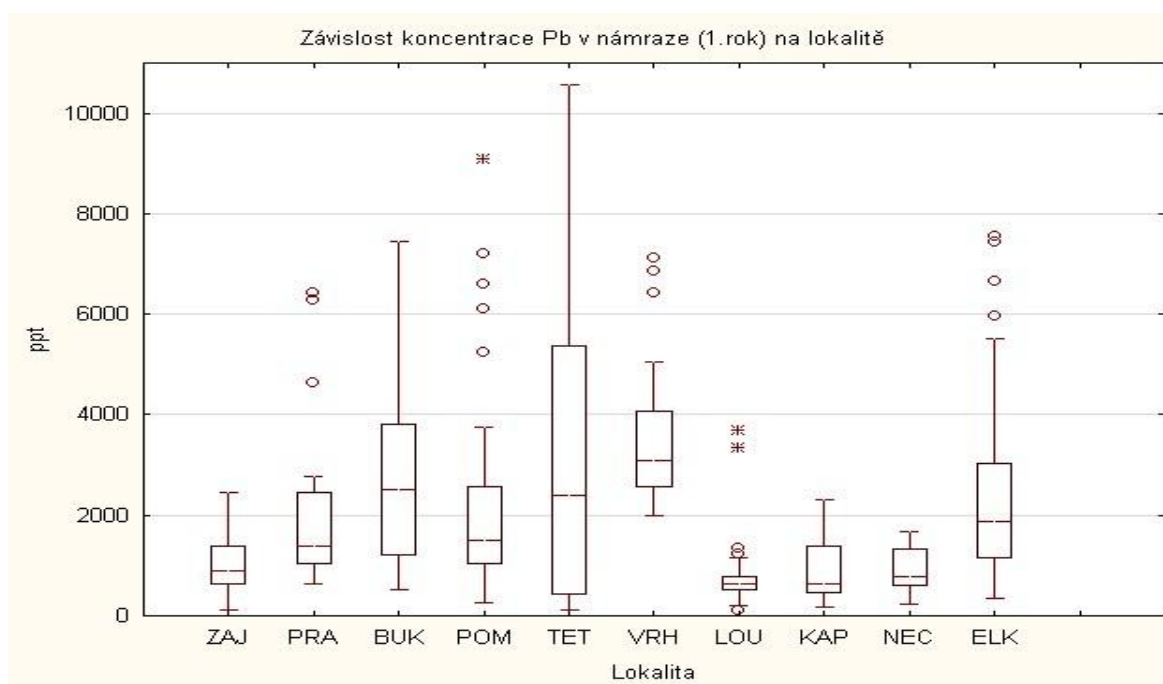
- 21) Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychnovský, P.: *Spektrometrické analytické metody*. Praha: Karolinum, 1997, 167 s.
- 22) Novak, M.; Emmanuel, S.; Vile, M. A.; Erel, Y.; Veron, A.; Paces, T.; Wieder R. K.; Vanecek, M.; Stepanova, M.; Brizova, E.; Hovorka, J.: *Origin of lead in eight Central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths and operation times of regional pollution sources*, Environ. Sci. Technol. **37** (2003) 437-445.
- 23) http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_23502.pdf (13.5.2012)
- 24) http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf (20.2.2011)
- 25) Nelms, S., M.: *ICP Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd., 2005
- 26) Procházková, M.: *Analýza metaloproteinů metodou HPLC-ICP-MS*, Diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 2010
- 27) Montaser, A.; Golightly, D. W.: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd ed. Wiley-VCH, 1992
- 28) Rašovský, P.: *Využití kolonové gelové elektroforézy pro on-line spojení s ICP-MS v metaloproteomice*, Diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 2011
- 29) Štulík K. et al.: *Analytické separační metody*, Karolinum, Praha, 2004
- 30) Becker, J. S.: *Inorganic Mass Spectrometry, Principles and applications*, Wiley, 2007
- 31) http://www.chmi.cz/portal/dt?portal_lang=cs&menu=JSPTabContainer/P4_Historicka_data/P4_1_Pocasi/P4_1_4_Uzemni_teploty&last=false (13.5.2012)
- 32) Výstupní zpráva ČHMÚ: *Znečištění ovzduší a atmosférická depozice v datech, Česká republika 2009 – Air Pollution and Atmospheric Deposition in Data, the Czech Republic 2009*, ČHMÚ, Praha, 2009.

10 Přílohy

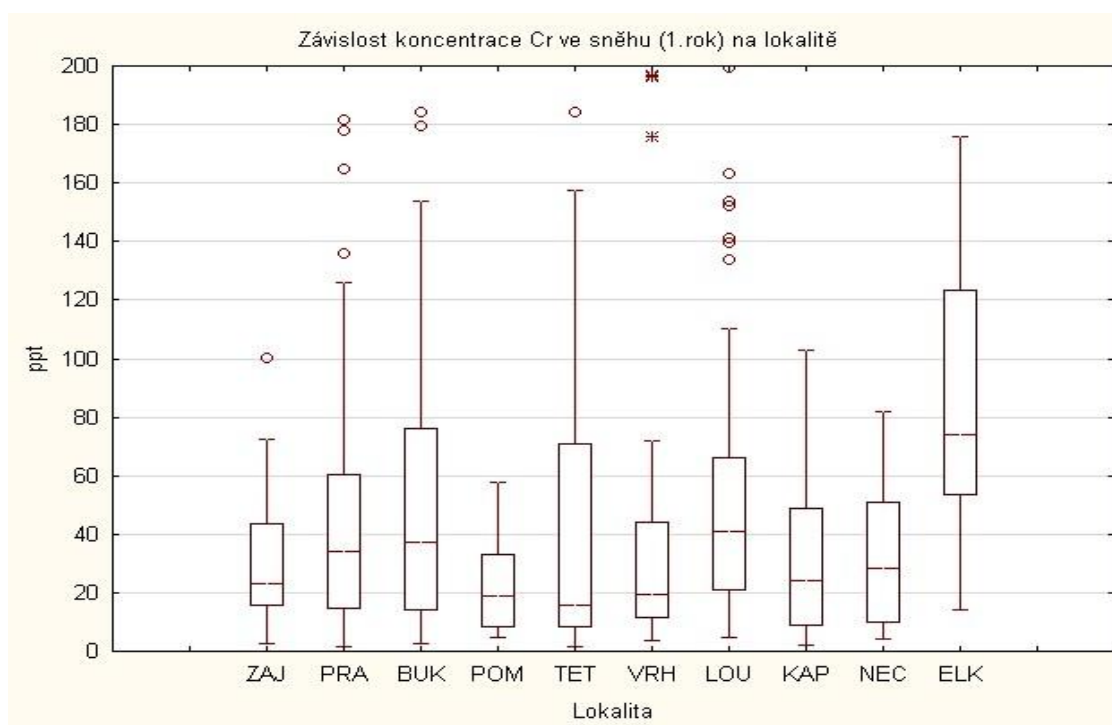
(A)



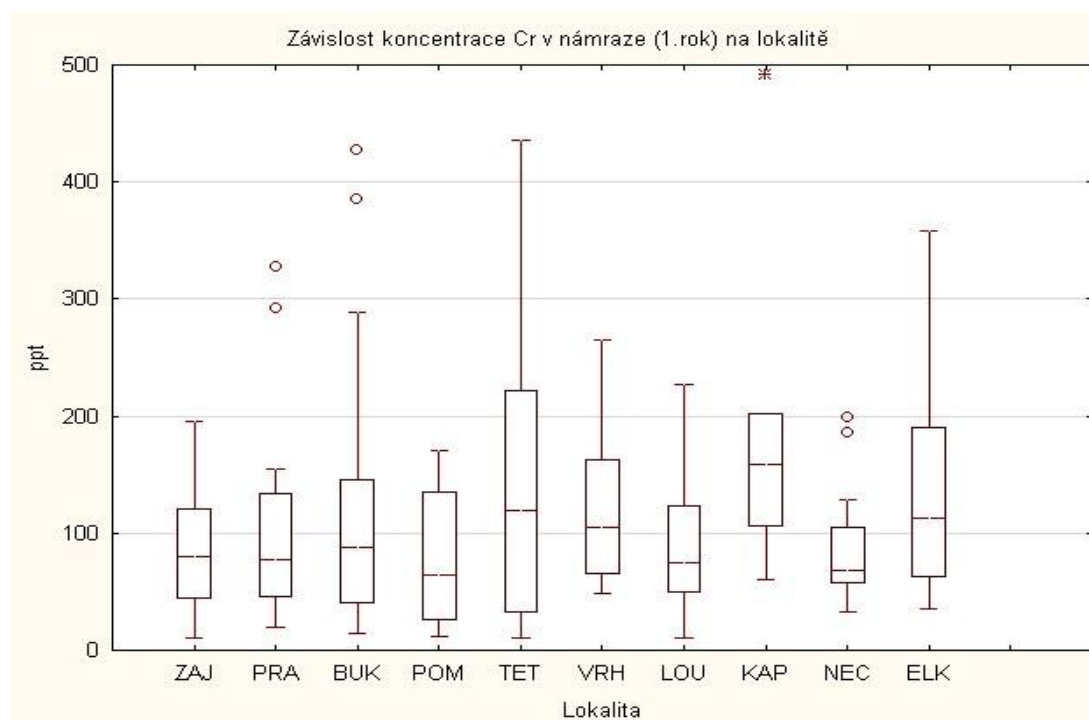
(B)



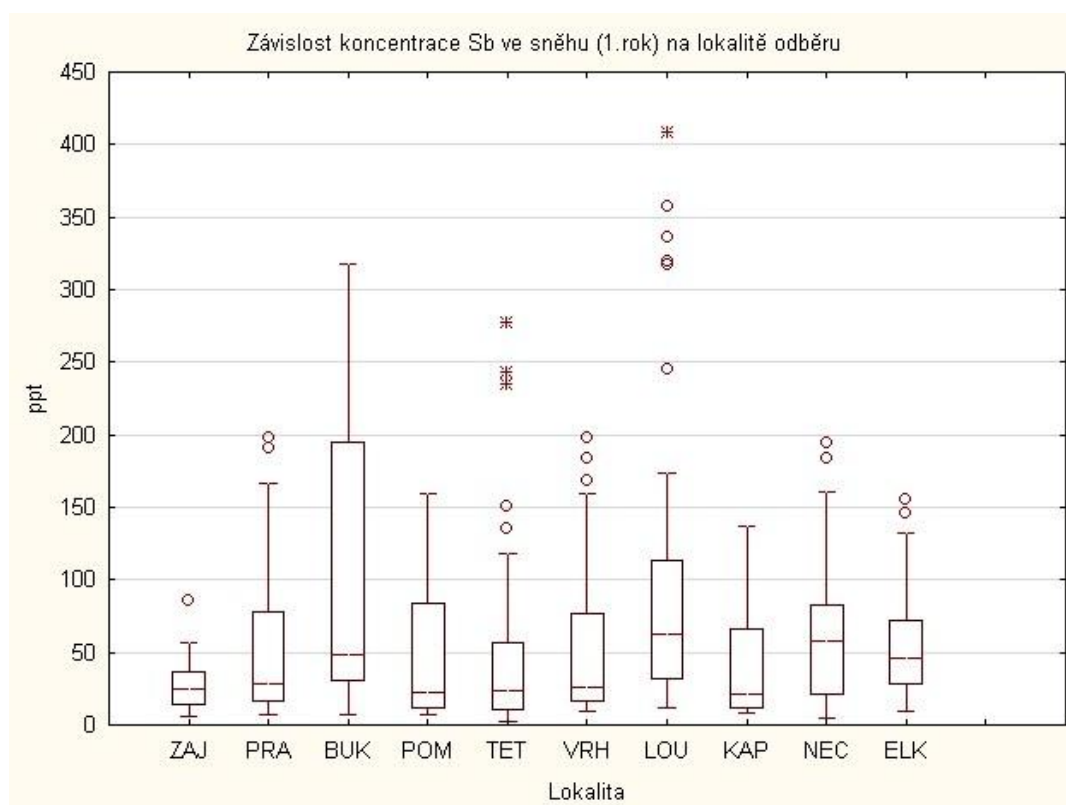
(C)



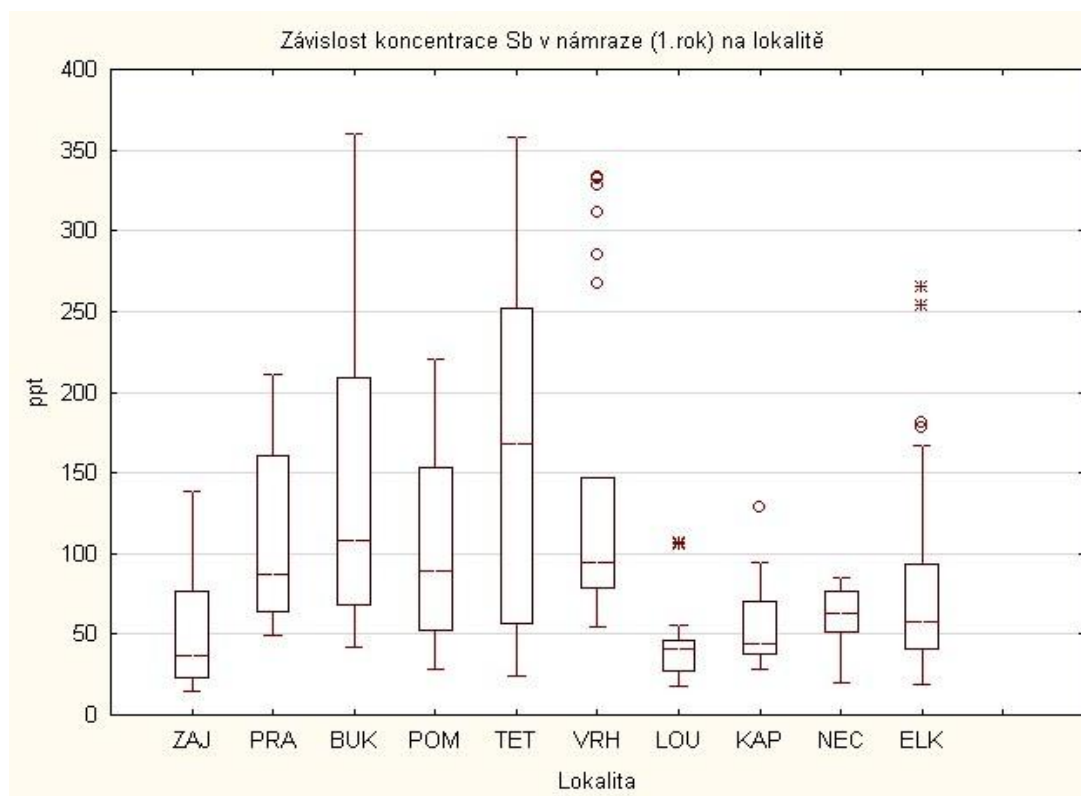
(D)



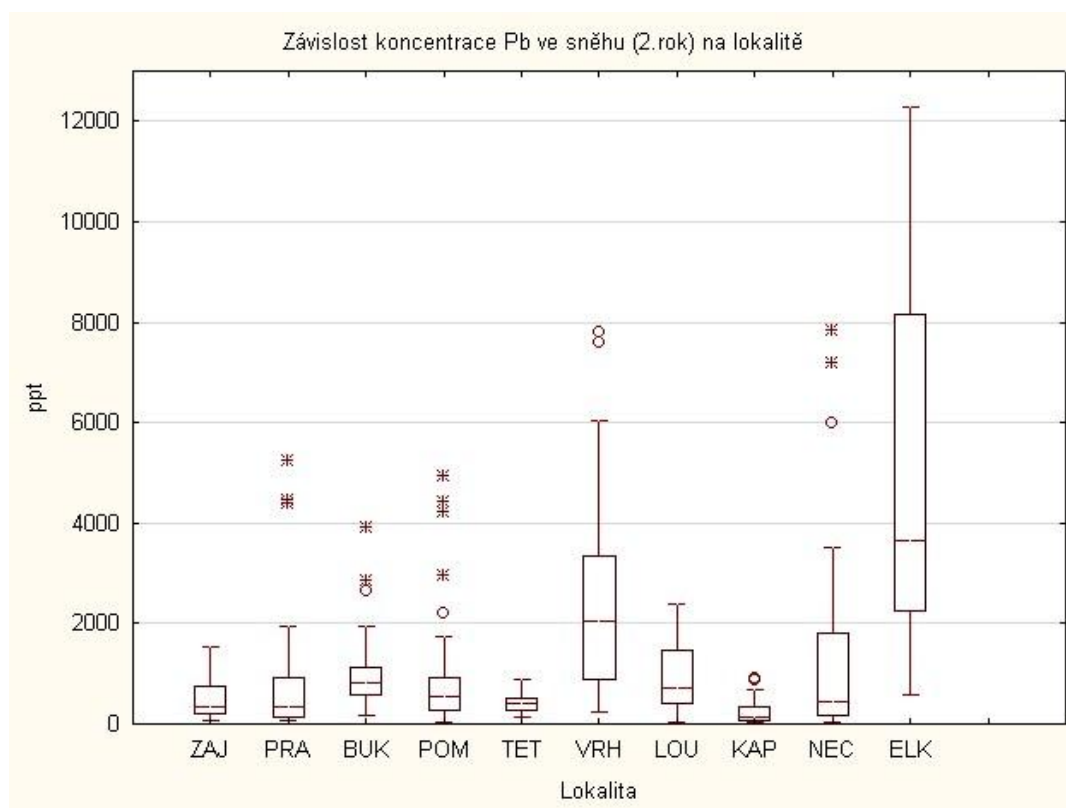
(E)



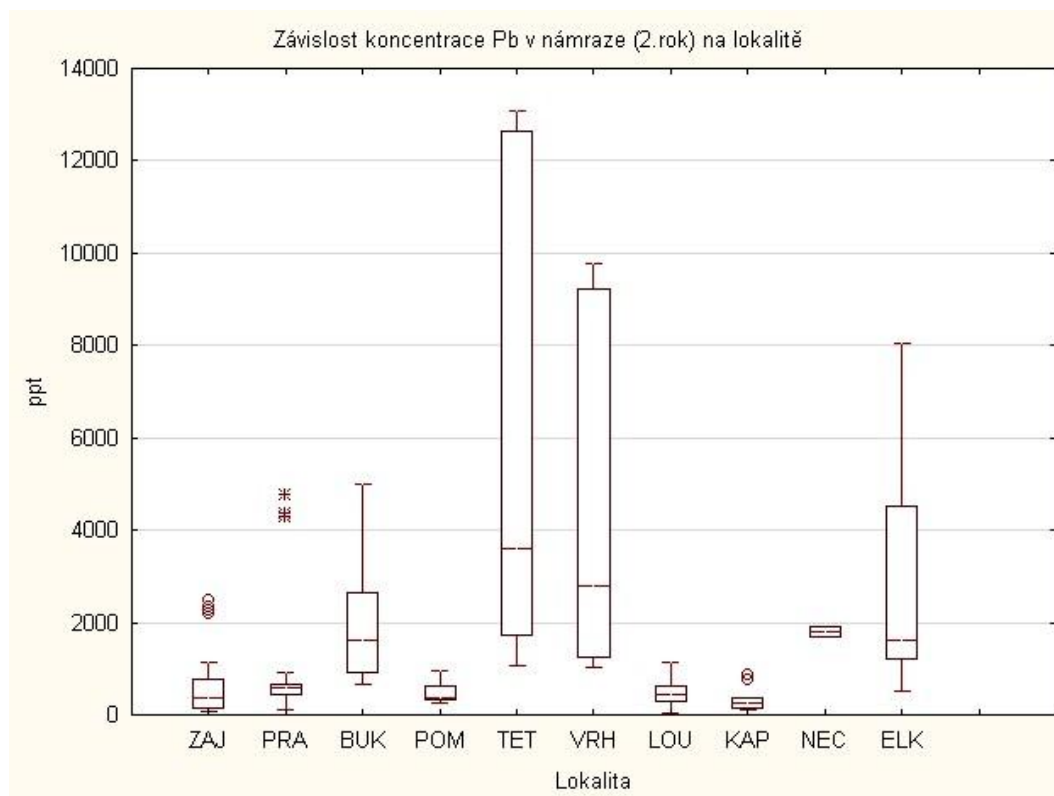
(F)



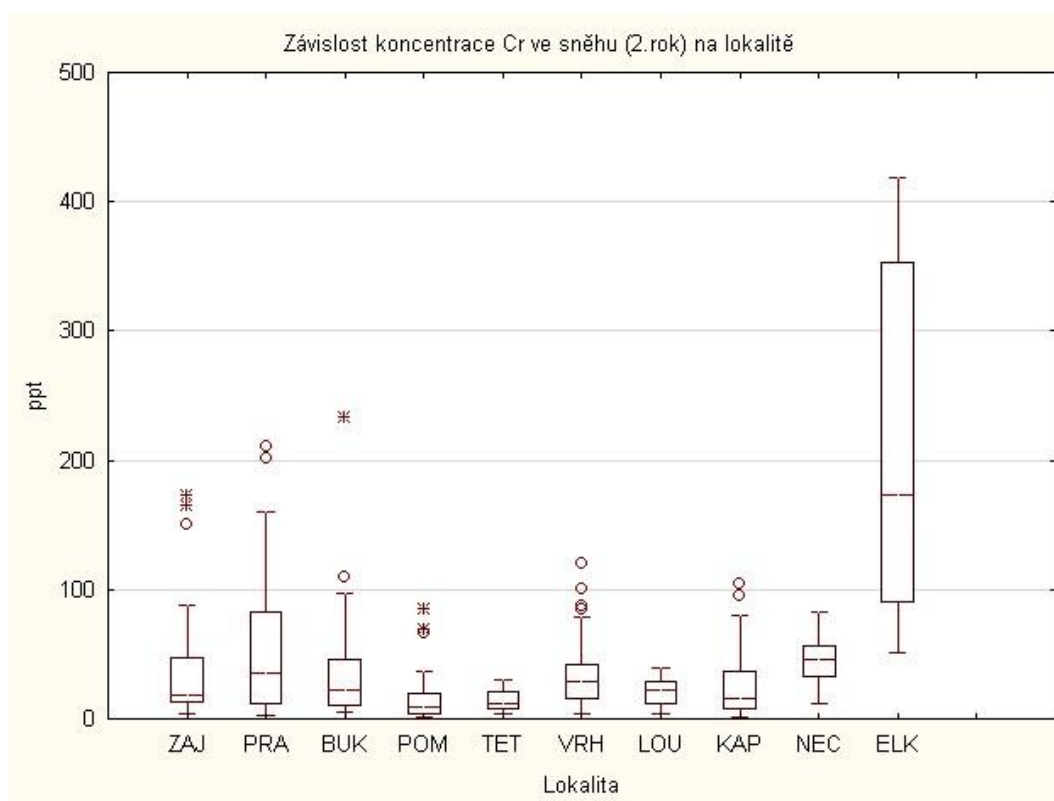
(G)



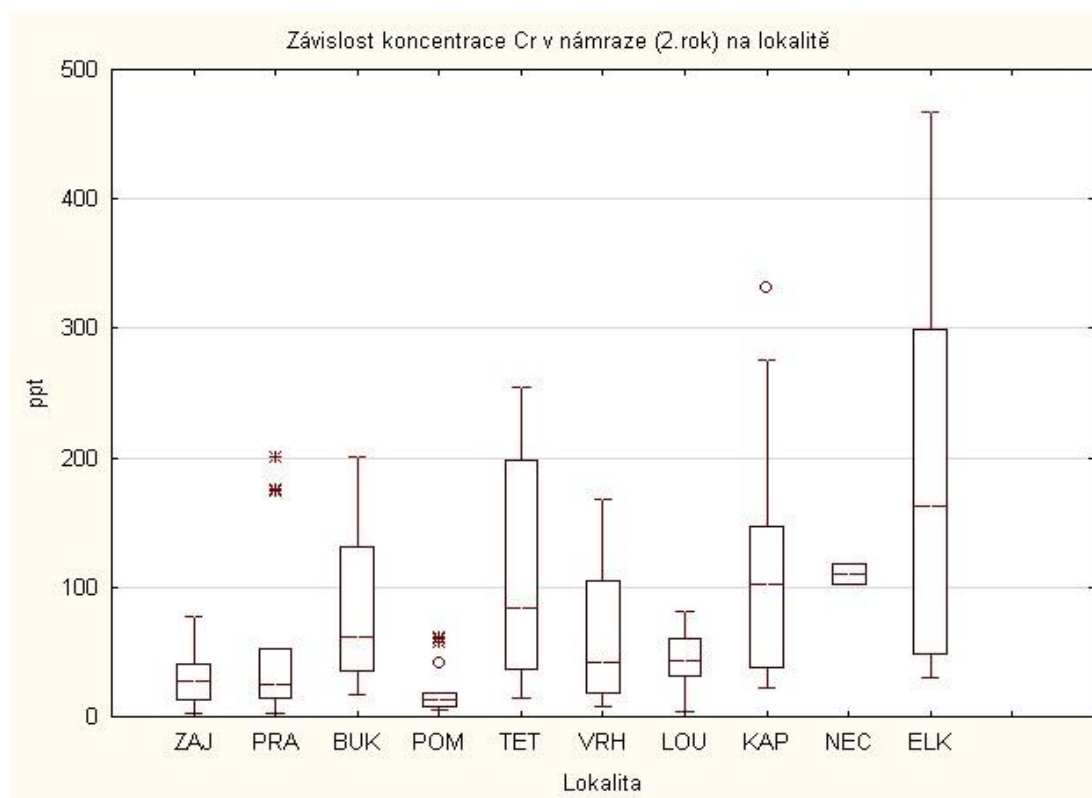
(H)



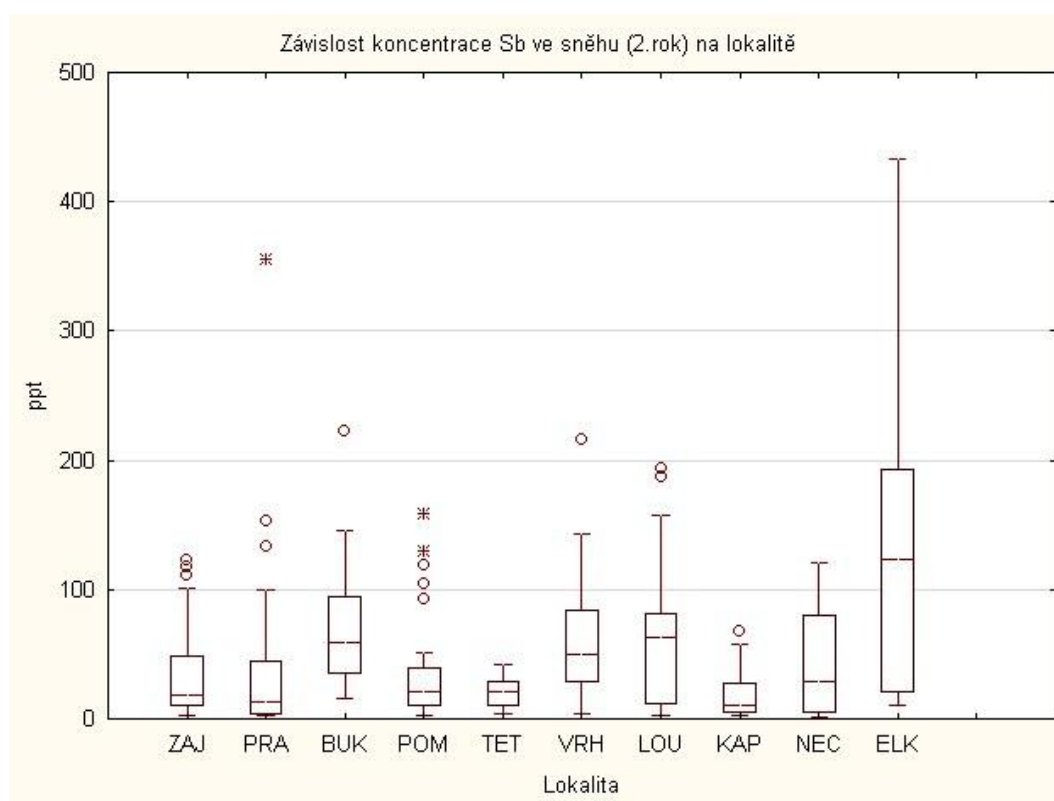
(I)



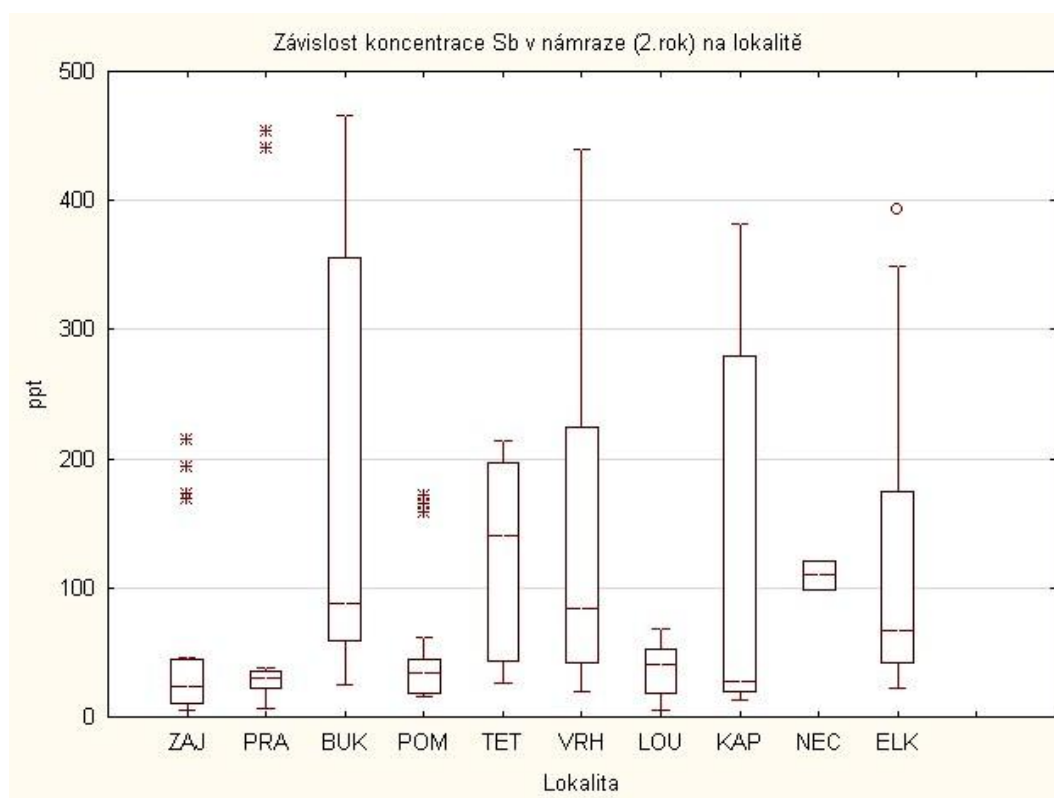
(J)



(K)

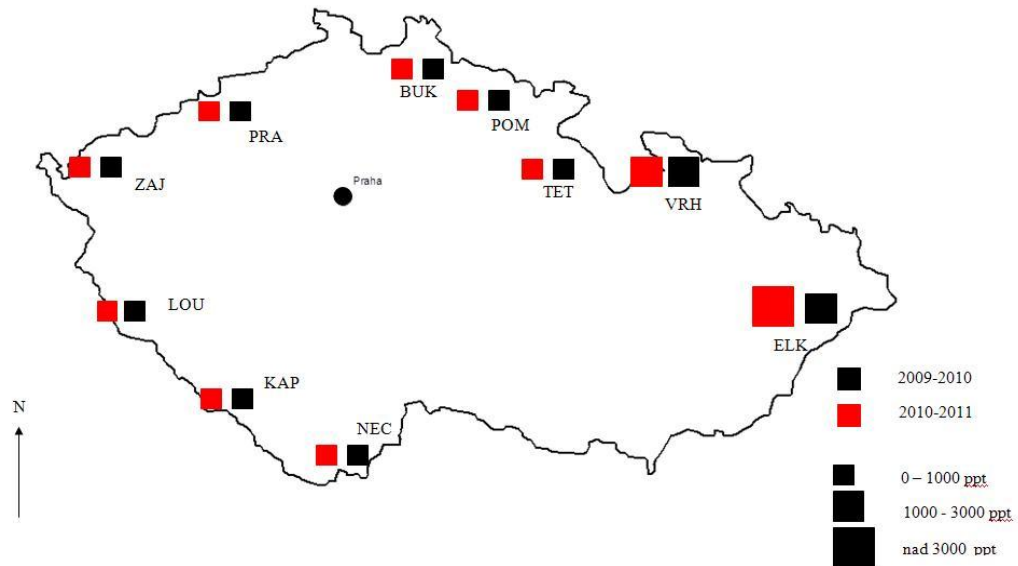


(L)



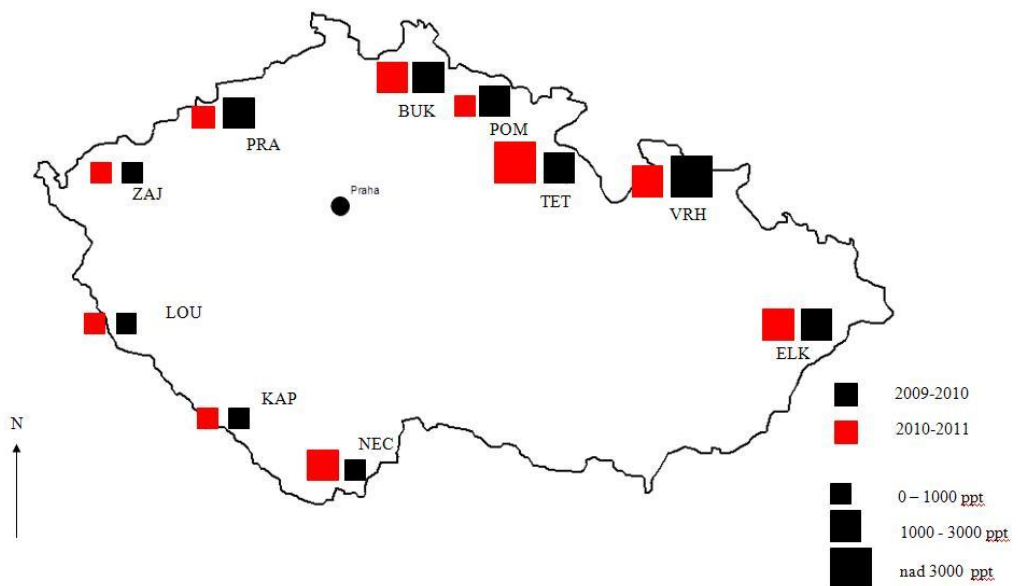
(M)

Mapa mediánů koncentrací olova ve sněhu v období
dvou zim

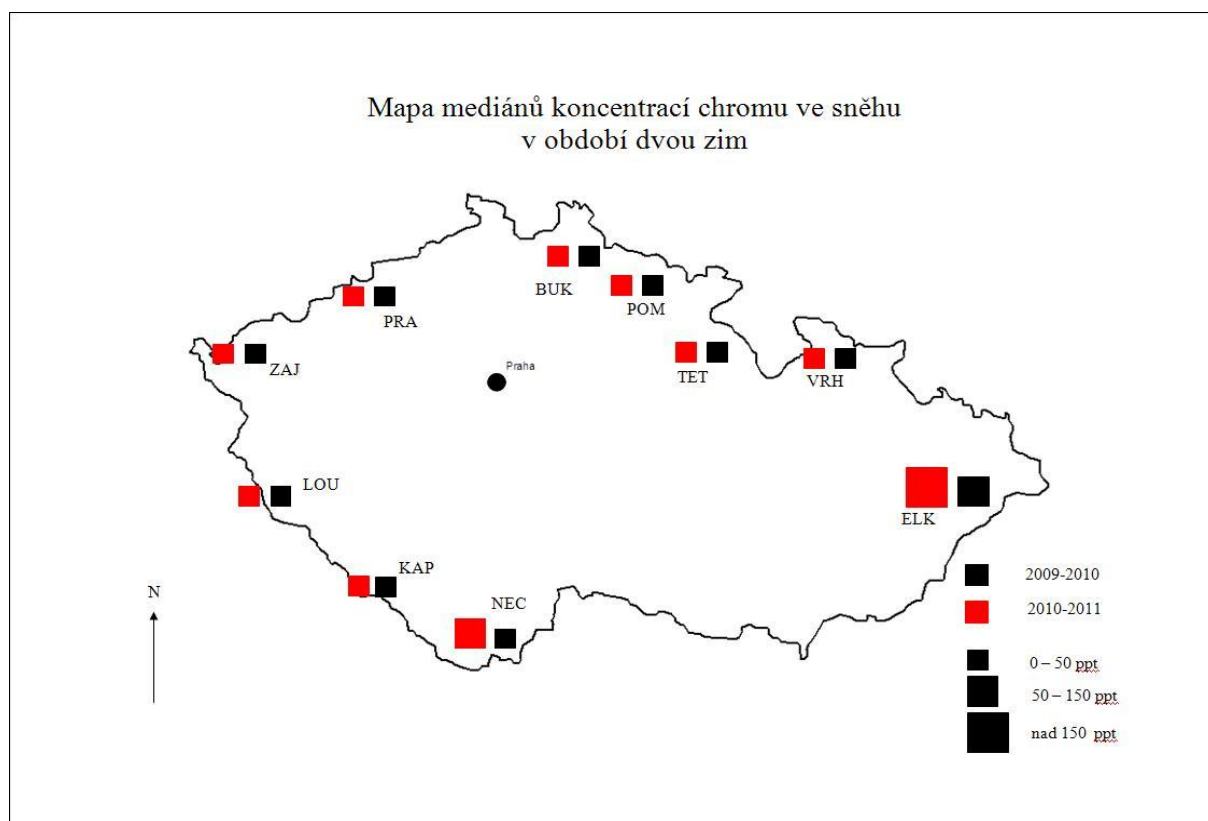


(N)

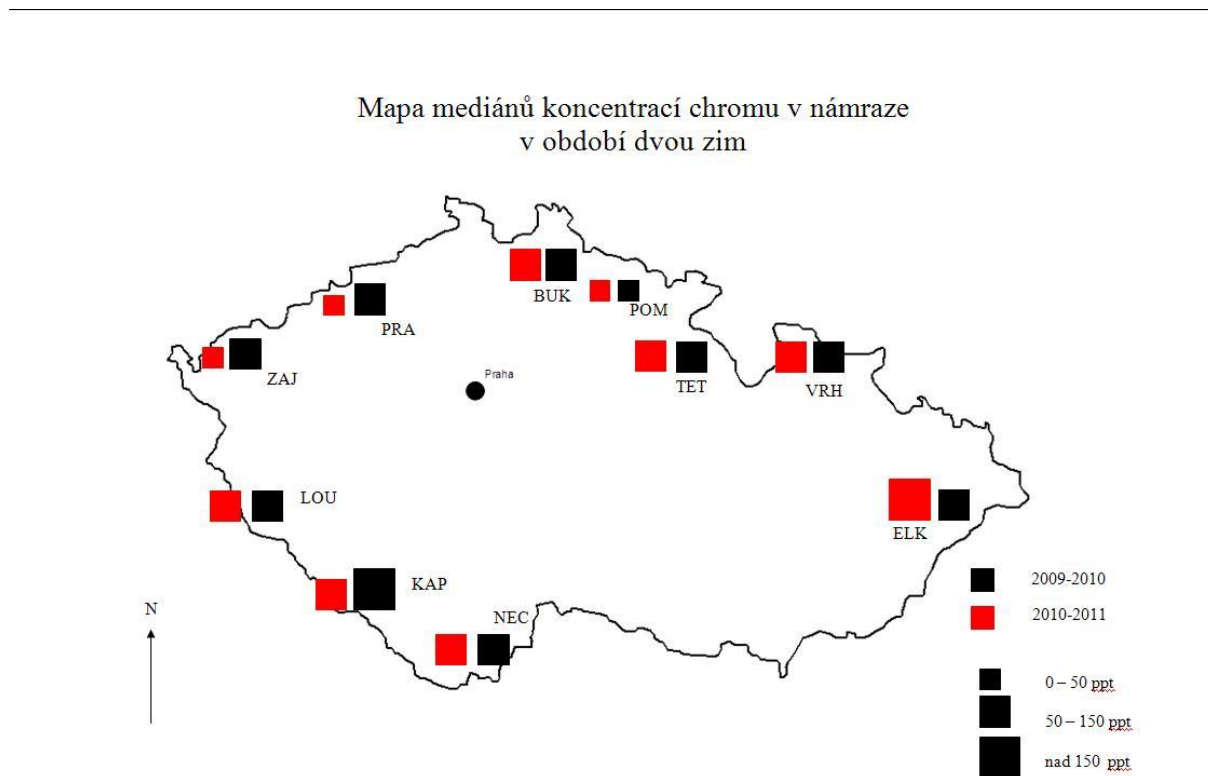
Mapa mediánů koncentrací olova v námraze
v období dvou zim



(O)

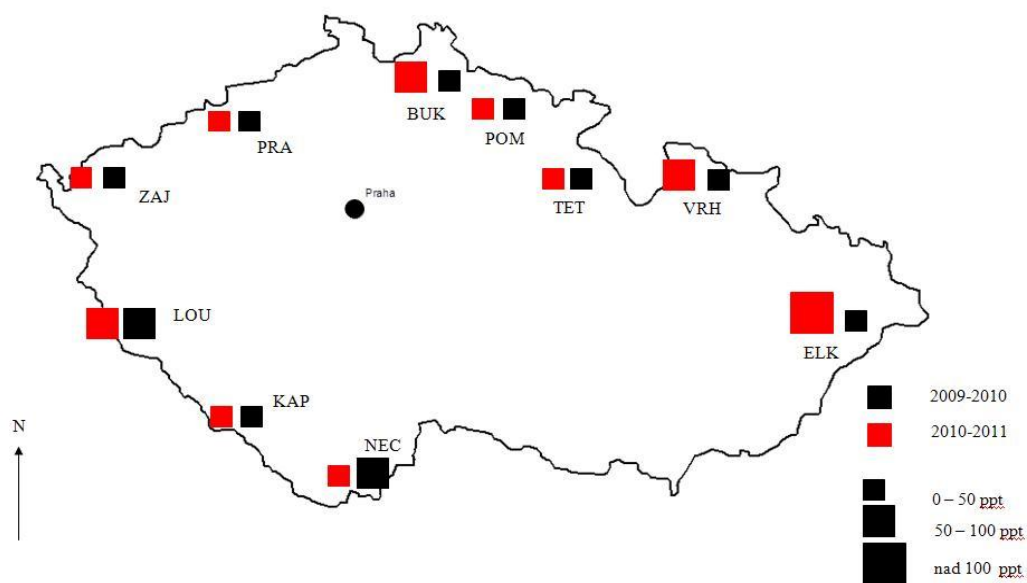


(P)



(Q)

Mapa mediánů koncentrací antimonu ve sněhu
v období dvou zim



(R)

Mapa mediánů koncentrací antimonu v námraze
v období dvou zim

